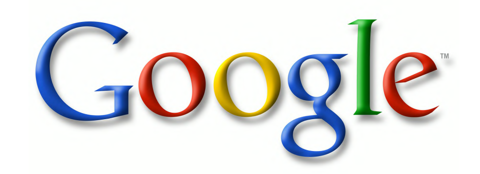








# Jahresbericht

der

# Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

**Dr. Heinr. Beckurts**

Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

**Dr. G. Frerichs** a. o. Professor an der Universität Bonn.

und

**Dr. H. Frerichs** Assistent am pharm. Institut in Braunschweig.

---

37. Jahrgang, 1902.

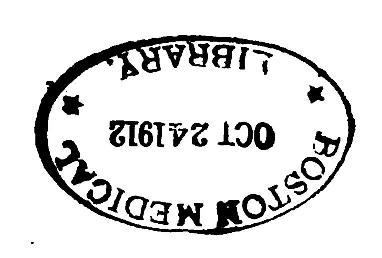
(Der ganzen Reihe 62. Jahrgang.)

---

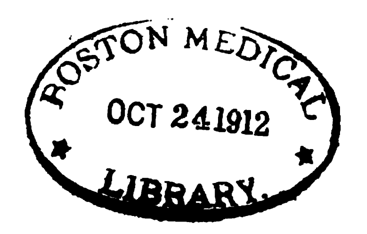
Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1904.



# Inhaltsübersicht.




# I. Pharmakognosie.

## A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

### I. Allgemeiner Teil.

Versuche von Mansier[1]) *über das Trocknen der Pflanzendrogen* bezweckten, denselben hierbei ihre natürliche Farbe zu erhalten. Viele Pflanzen enthalten in ihren Blättern oder Blüten einen farblosen, aber zur Bildung eines Farbstoffes befähigten Körper: ein Chromogen. Es muß daher während des Trocknens ein Zerreißen der Zellen durch eine zu schnelle Verdampfung der wässerigen Säfte vermieden werden, wenn nicht unter dem Einflusse von Sauerstoff eine gefärbte Substanz entstehen soll, welche die ursprüngliche natürliche Farbe des betreffenden Pflanzenteils verdeckt oder zerstört. Man beobachtet im Herbste an den abgefallenen Blättern der Bäume sowie an den einjährigen Pflanzen, die vertrocknet sind, weder die schöne Färbung der Blüten, noch die grüne Farbe der Blätter. Diese Veränderung der Färbung rührt jedenfalls von der Zerreißung der inneren Zellen her, welche durch die plötzlichen Wärmeunterschiede des Tages und der Nacht verursacht wird. Um die oxydierende Wirkung der in den Pflanzen vorhandenen Oxydasen aufzuheben, setzte der Verfasser die Pflanzen einige Minuten lang einer höheren Temperatur aus. Das Ergebnis war indessen kein günstiges. Die Oxydasen sind äußerst widerstandsfähig, z. B. konnten Kartoffelschnitte zwei Stunden lang einer Temperatur von 60° C. ausgesetzt werden, ohne daß die Wirkung der Oxydase aufgehoben wurde. Durch so lange andauerndes Erwärmen muß aber ein Zerreißen der Zellen stattfinden, gleichzeitig werden hierdurch den Vegetabilien flüchtige Stoffe entzogen, die in vielen Fällen das wirksame Prinzip der Pflanze ausmachen. Das Trocknen der Pflanzen sollte daher nicht durch Wärme, sondern nur durch Hindurch- bezw. Überleiten eines Stromes trockener Luft erfolgen. Das Pflücken der Pflanzen sollte bei einer 12 bis 15° C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden.

---

1) Bull. Soc. roy. de Pharm. de Bruxelles 1902.

Die gesammelten Pflanzen bringt man in den Trockenraum. Wird die Temperatur von 15° C. nicht überschritten und kann die Luft leicht erneuert werden, so erhält man sehr schöne Produkte, deren wirksame Stoffe durch Oxydasen nicht zerstört werden. Das Trocknen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Droge keine Feuchtigkeit mehr abgibt; die Oxydase kann dann nicht mehr zur Wirkung kommen. Da bei dieser Ausführung des Trocknens ein Zerreißen der Zellen nicht eintritt, so erhält man sehr schöne und sehr haltbare vegetabilische Drogen.

Caesar u. Loretz[1]) veröffentlichten eine *Zusammenstellung einer Reihe von Drogen, geordnet nach den Jahreszeiten, zu welchen dieselben in frischer Qualität alljährlich zu erhalten sind. Mitte bis Ende Mai:* Flores Acaciae, Flor. Farfarae und einige der ersten Frühlingsblüten. *Mitte bis Ende Juni:* Cort. Aurantii et Citri, Flor. Aurantii, Cheiri, Convallariae, Genistae, Hippocastani, Lamii albi, Primulae, Rosmarini, Violae odoratae et tricolor.; Folia Aurantii, Betulae, Eucalypti, Rosmarini, Trifolii fibrini; Herba Asperulae, Cochleariae cum Florib., Conii maculat. sine Florib., Convallariae majal., Equiseti major., Hederae terrestris, Millefolii, Polygalae amar. cum Florib., Urticae, Veronicae; Radix Asari cum Herba, Carlinae, Caryophyllatae, Consolidae, Cynoglossi, Ebuli, Ononidis, Pimpinellae. *Mitte bis Ende Juli:* Flor. Chamomillae vulgar., Chrysanthemi, Cyani, Gnaphalii, Hippocastani, Lavandulae, Malvae silvestris, Paeoniae, Rhoeados, Rosae, Sambuci, Tiliae, Trifolii albi, Verbasci; Folia Digitalis, Farfarae, Malvae, Melissae, Menthae pipt. et crispae, Myrtilli, Sambuci, Uvae Ursi; Herba Adonidis vernalis, Agrimoniae, Anserinae, Bursae Pastoris, Capillor. Veneris, Chelidonii, Equiseti arvens., Euphrasiae, Fragariae, Fumariae, Genistae tinctoriae, Gratiolae, Hepaticae nobilis, Hyoscyami, Hyperici, Ledi palustris, Lycopodii, Marrubii albi, Ononidis, Plantaginis, Polygoni avicular., Pulmonariae maculat. et arboreae, Rubi fruticosi, Scabiosae, Verbenae, Violae tricoloris et odorat. *August bis September:* Flor. Althaeae, Arnicae, Borraginis, Calcatrippae, Calendulae, Chamomillae romanae, Malvae arboreae, Millefolii, Stoechados citrin., Tanaceti; Folia Althaeae, Belladonnae, Borraginis, Castaneae vesc., Juglandis, Ribis nigri, Salviae, Sennae, Stramonii; Herba Abrotani, Absynthii, Aconiti Napelli, Adonid. aestival., Angelicae, Aristolochiae, Arnicae, Balsamitae, Betonicae, Cardui benedicti, Centaurii, Chenopodii ambros., Cochleariae in foliis, Dracunculi, Ericae, Fraxini, Galeopsidis grandiflor., Hyssopi cum florib., Meliloti, Origani vulgar., Rutae hortens., Saniculae, Saturejae, Serpylli; Lactucarium et Opium; Radix Arnicae, Rhei austriaca et sinens., Serpentariae; Secale cornutum; Semen Colchici, Foenugraeci, Lini. *September bis Oktober:* Flor. Humuli Lupuli; Folia Nicotianae; Fructus Anethi, Anisi vulgar., Aurantii, Carvi, Coriandri, Cydoniae, Cynosbati, Foeniculi, Juniperi, Myrtilli, Papaveris, Rhamni cathartic., Sambuci; Herba Artemisiae, Basilici,

1) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1902, Sept.

Majoranae, Rhois Toxicodendri, Spartii scoparii, Spilanthis oleraceae, Thymi; Radix Senegae, Taraxaci; Rhizoma Calami, Hydrastis, Tormentillae; Siliqua dulcis; Semen Cardui benedicti et Mariae, Conii, Cucurbitae, Cydoniae, Cynosbati, Erucae, Paeoniae, Papaveris, sowie die übrigen Sämereien. *Oktober bis November:* Die später eingehenden Herbstwurzeln, wie Radix Althaeae, Angelicae, Bardannae, Colchici, Helenii, Levistici, Liquirit. mundat., Pyrethri, Valerianae; Rhizoma Filicis.

*Zur mikroskopischen Analyse der Blattpulver von Arzneipflanzen* stellte L. Glaser[1]) folgende Tabellen auf:

A. Trichome fehlen.
  1. Ohne Krystalle: *Folia Trifolii fibrini.*
  2. Mit Krystallen:
    a) Nur Einzelkrystalle
      im ganzen Blatt: *Folia Coca.*
      nur in den Gefäßsträngen: *Folia Uvae Ursi.*
    b) Nur Krystalldrüsen: *Folia Jaborandi.*
    c) Beide Formen: *Folia Eucalypti.*

B. Trichome vorhanden.
  1. Haare wenig zahlreich.
    a) Ohne Krystalle: *Folia Melissae* (Cuticula glatt).
      *Folia Belladonnae* (Cuticula gestreift).
    b) Mit Einzelkrystallen: *Folia Belladonnae.*
    c) Mit Drüsen: *Folia Juglandis.*
    d) Mit beiden Formen: *Folia Sennae* (dickwandige, einzellige Haare).
      Mit beiden Formen: *Folia Stramonii* (dünnwandige, vielzellige Haare).
  2. Haare zahlreich.
    a) Ohne Krystalle: *Folia Digitalis* (Haare zart).
      *Folia Rosmarini* (Haare verästelt).
    b) Wenig Krystalle: *Folia Salviae* (Haare dünn und lang).
      *Folia Menthae piperit.* (Einzelkrystalle).
    c) Zahlreiche Krystalle:
      Einzelkrystalle: *Folia Farfarae* (Cuticula stark gestreift).
        *Folia Patchouli* (oberseitige Epidermis gebuckelt).
      Drüsen: *Folia Althaeae* (Büschelhaare).

Pulvermischungen sollen sich mittelst dieser Tabellen ebenfalls analysieren lassen, wenn die anatomischen Charaktere der Bestandteile einander nicht zu ähnlich sind. An Folia Salviae pulverat. weist der Verfasser nach, daß der Aschengehalt — je nach der Bereitung des Pulvers — sehr verschieden sein kann. Werden bei Verarbeitung krystallreicher Blätter auch die feinsten Pulverteilchen, die hauptsächlich aus Krystallen bestehen, mit verwendet, so ist der Aschengehalt grösser als bei Nichtverwendung dieser feinsten Teilchen.

---

1) Verh. d. physiol. med. Ges. in Würzburg n. F. 34, 247.

*Die vegatabilischen Pulver und ihre charakteristischen Merkmale* wurden an der Hand zahlreicher Abbildungen von Henry G. Greenish und Eugen Collin[1]) beschrieben.

*Über die Verwertung der mikroskopischen Charakteristik bei vegetabilischen Arzneidrogen der Schwedischen Pharmakopoe VIII;* von A. v. Vogl[2]). Verf. stellt zunächst folgende Grundsätze für die Aufnahme mikroskopischer Charakteristik und Diagnostik in ein Arzneibuch auf: „Vor allem unbedingt notwendig, weil unentbehrlich, ist sie bei allen Arzneikörpern, welche nur auf dem Wege der mikroskopischen Untersuchung sicher erkannt, auf ihre Reinheit resp. Qualität geprüft werden können, also bei allen in zerkleinertem, fein verteiltem Zustande, speziell in Pulverform vorliegenden, mag es sich um von Haus aus in dieser Form vorkommende Arzneidrogen (Amylum, Lycopodium, Kamala u. s. w.) oder um organisierte vegetabilische Drogen, welche erst künstlich in diese Form gebracht wurden, handeln. Sodann gibt es zahlreiche Arzneidrogen, welche in ihrer ursprünglichen Form nach ihren äusseren Merkmalen nicht sicher erkannt werden können, bei welchen erst die aus ihrer Struktur, aus ihrem mit Hilfe des Mikroskopes erschlossenen Baue sich ergebenden Merkmale zur sicheren Diagnose führen, wie namentlich Rinden, Hölzer, Wurzeln u. dergl. Außerdem wird die mikroskopische Charakteristik wichtig als Ergänzung, zur Stütze und Sicherung der morphologischen, bei gewissen besonders wichtigen Drogen, welche zwar, wie manche Blätter, Früchte, Samen u. s. w., wenn sie in ihrer ursprünglichen Form (in toto) vorliegen, durch morphologische Merkmale erkannt werden können, welche jedoch nicht selten Verwechslungen, Substitutionen oder Verfälschungen unterworfen sind, wobei dann häufig erst die mikroskopische Untersuchung volle Sicherheit in Bezug auf Feststellung der Identität gewährt. Dagegen möchte ich die mikroskopische Charakteristik für entbehrlich halten bei in toto vorliegenden, gewöhnlich in diesem, oder höchstens in grob zerkleinertem Zustande zur Verwendung kommenden, morphologisch leicht erkennbaren Vegetabilien, welche meist als allgemeiner bekannte harmlose Volksheilmittel im Handverkaufe abgegeben werden. Ich denke an Herba Capilli Veneris, Meliloti, Millefolii, Herniariae, Galeopsidis, Origani, Serpylli, Violae tricoloris, Folia Farfarae, Malvae, Juglandis, Taraxaci, Rosmarini, Melissae, Menthae crispae, Flores Sambuci, Tiliae, Chamomillae, Lavandulae, Rosae, Verbasci, Rhoeados, Fructus Juniperi, Coriandri, Semen Cydoniae u. dergl. Die zur mikroskopischen Charakteristik herangezogenen Merkmale, dem anatomischen Baue der Droge im ganzen (am Querschnitte, ev. auch an Längenschnitten), den Geweben und Gewebselementen, dem Zellinhalte und der Zellmembran entlehnt, wobei nicht selten mikrochemische Reaktionen besonders wertvoll sind, müssen so gewählt sein, daß in kurzer, präziser Fassung nur die wichtigsten,

1) Pharm. Journ. 1902, 78, 411, 416, 551.
2) Pharm. Post 1902, 217.

vor allem die besonders für die Droge bezeichnenden, charakteristischen, namentlich die ihr eigentümlichen, sie von anderen, insbesonderere nahestehenden, verwandten Drogen unterscheidenden angeführt und hervorgehoben werden, während alle anatomischen oder histologischen Details, die sich bei anderen Drogen wiederholen, unberücksichtigt bleiben. In eine förmliche Beschreibung darf die mikroskopische Charakteristik nicht ausarten, eine solche gehört in die Pharmakognosie, nicht in die Pharmakopöe." Im Anschluß an diese Äußerung gibt der Verf. eine Übersicht über die in die schwedische Pharmakopoe aufgenommenen mikroskopischen Beschreibungen der Drogen.

*Über die Zusammensetzung der Aschen einiger Medizinalpflanzen;* von A. B. Griffiths[1]. Verfasser hat die Zusammensetzung der Aschen folgender Pflanzen bestimmt.

| | Sarsaparille | Hydrastis | Kardamom | Eiche | Ratanhia | Belladonna |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisenoxyd | 2,0 | 1,2 | 1,2 | 2,4 | 4,8 | 2,2 |
| Kupferoxyd | — | — | — | 0,05 | — | — |
| Manganoxyd | 0,2 | 0,4 | 4,3 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Kali | 26,4 | 12,0 | 20,4 | 14,0 | 15,0 | 20,0 |
| Natron | 10,5 | 26,0 | 8,6 | 9,12 | 9,4 | 14,3 |
| Kalk | 6,6 | 10,4 | 18,0 | 30,02 | 20,6 | 12,3 |
| Magnesia | 4,2 | 5,1 | 9,4 | 12,01 | 10,3 | 8,6 |
| Kieselsäure | 32,5 | 23,1 | 11,0 | 18,3 | 27,7 | 26,0 |
| Phosphorsäure | 12,3 | 17,0 | 20,1 | 13,08 | 8,1 | 9,2 |
| Schwefelsäure | 2,7 | 3,6 | 4,8 | 2,61 | 2,0 | 5,1 |
| Tonerde | 0,1 | — | 0,1 | 0,18 | 0,1 | — |
| Chlor | 2,5 | 1,2 | 2,0 | 1,18 | 2,1 | 2,0 |
| Chrom, Vanadium und Molybdän | — | — | — | Spur | Spur | — |

Verfasser wird untersuchen, welcher Art die physiologischen Funktionen des Mangans in den vegetabilischen und animalischen Geweben sind.

*Zum mikrochemischen Nachweis des Zuckers in Drogen* benutzt Em. Senft[2] die bekannte Osazonreaktion mit sehr gutem Erfolge. Von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron werden getrennte Lösungen mit Glyzerin im Verhältnisse 1 : 10 bereitet. (Die nach längerer Zeit stattfindende spärliche Abscheidung von Krystallen in der Phenylhydrazinlösung beeinträchtigt die Reaktion nicht im geringsten.) Zur Ausführung der Reaktion werden die Schnitte des fraglichen Objekts in je einen Tropfen der erwähnten Lösungen, welche erst auf dem Objektträger mit einer Nadel innig vermischt wurden, gebracht, mit dem Deckgläschen bedeckt und auf dem Wasserbade zirka eine halbe Stunde erwärmt. Schon während des Erwärmens färbt sich bei Vorhandensein von

1) Compt. rend. 131, 422.
2) Pharm. Post 1902, 425; d. Pharm. Ztg. 1902, 618.

Zucker der Schnitt, sowie auch die Flüssigkeit intensiv gelb. Gewöhnlich schon beim Abkühlen des Präparates kann man unter dem Mikroskop dann sehr schöne Garben oder Büschel von Phenylglykosazon wahrnehmen, welche teils im Gewebe des Schnittes, teils außerhalb und besonders am Rande des Deckgläschens sich abgeschieden haben. Am nächsten Tag hat die Ausscheidung von Phenylglykosazon noch bedeutend zugenommen. Das Erwärmen der Schnitte dient nur zur Beschleunigung dieser Reaktion; dieselbe kommt auch ohne vorheriges Erwärmen, und zwar in den meisten Fällen schon in einigen Stunden zu stande. Das Phenylhydrazin krystallisiert im letzteren Falle nicht in Büscheln, sondern in sehr schön ausgebildeten, intensiv gelb gefärbten Sphäriten. Bei indifferente oder andere Stoffe als Zucker enthaltenden Schnitten blieb die Reaktion regelmäßig aus. Die Vorteile, welche diese Methode vor anderen Methoden bietet, sind im wesentlichen folgende: Beide Lösungen sind, so lange sie getrennt bleiben, unbegrenzt haltbar. Das gebildete Phenylglykosazon ist im Glyzerin unlöslich und es können somit auf diese Art hergestellte Präparate gleich als Dauerpräparate eingeschlossen werden. Da diese Reaktion schon in der Kälte vor sich geht, wo die Lösung lokal einwirken kann, dürfte sich die Methode als eine brauchbare erweisen, um die Entstehung des Zuckers im Gewebe, seine Verteilung, Aufspeicherung u. a. studieren zu können.

*Beobachtungen über den Nachweis des fetten Öles;* von C. Hartwich und W. Uhlmann[1]). Nach den Untersuchungen der Verfasser ist das beste Mittel zum mikroskopischen Nachweis fetter Öle die Verseifung, welche zuerst von Molisch vorgeschlagen wurde. Zur Darstellung des Reagens spült man Ätzkalistangen mit Wasser zur Entfernung des Karbonates oberflächlich ab, übergießt mit nur soviel Wasser; daß ein Teil des Ätzkalis ungelöst bleibt und versetzt diese höchstkonzentrierte Lauge mit dem gleichen Volumen 20%iger Ammoniakflüssigkeit. Man bringt einen Tropfen des Reagens auf den Schnitt oder auf einen freien Tropfen des Öles, den man mit einer Nadelspitze auf den Objektträger gesetzt hat und bedeckt mit einem Deckgläschen. In kurzer Zeit entstehen die Krystalle, aus deren Form man sogar einige Schlüsse über die Art des Öles ziehen kann. Weinsäure und Alkaloïde, welche auf Zusatz der Lauge auch Krystalle liefern können, sind mit den Ölen nicht zu verwechseln, da die Form und die Verteilung der Krystalle eine ganz andere ist.

Einen Vortrag über *die in England kultivierten Medizinalpflanzen* hielt F. Ransom[2]).

*Kolonialwirtschaftliche Mitteilungen;* von L. Bernegau[3]). Verfasser berichtete über eine Studienreise nach Italien, Madeira, den Canarischen Inseln, Teneriffa und den Azoren und besprach die auf den Inseln betriebenen Pflanzenkulturen.

---

1) Archiv d. Pharm. 1902, 471. 2) Pharm. Journ. 1902, 151, 413.
3) Vortrag auf der Naturforschervers. Karlsbad 1902; Apoth.-Ztg. 1902, 672.

Eine Beschreibung einiger *Medizinalpflanzen des französischen Sudan* lieferten Le Clech und M. Vuillet[1]). Das Dekokt der Samen von *Cassia occidentalis* wird gegen Amenorrhöe und Asthma angewandt. Die Rinde von *Sarcocephalus esculentus* dient als Ersatzmittel für Chinarinde. *Corydala africana* gilt als Wurmmittel, namentlich für Pferde. Die Verff. bringen ausserdem Mitteilungen über Strophanthus, Kola und Gummiarten des Sudan.

In einer *Mitteilung über Barbados* beschrieb W. G. Freeman[2]) einige dort vorkommende Pflanzen, welche zum Teil von pharmakognostischem Interesse sind. *Coccoloba uvifera* L., ein an der Küste allgemein vorkommender, zur Familie der Polygonaceen gehöriger Baum, liefert Früchte, die wie Weintrauben gegessen werden. Die Blätter finden als Adstringens medizinische Anwendung. *Hippomane mancinella* enthält einen scharfen Milchsaft. *Caesalpinia pulcherrima* Sw. gilt als ein ausgezeichnetes Emmenagogum. *Euphorbia pilulifera* L. wird gegen Asthma empfohlen. Die Blätter von *Bryophyllum calycinum* Salisb. finden äußerlich auf Wunden und Geschwüren Anwendung, als Thee gegen Erkältungen und dergl. Eine Gattung *Piperomia* liefert ein Hustenmittel. *Cordia cylindristachya* Roem. et Schult. wird gegen Diarrhöe gebraucht, ebenso *Stachytarpheta indica* Vahl. *Leonotis nepethaefolia* R. Br. ist ein Fiebermittel. Die Wurzel von *Ruellia tuberosa* L. wird von den Eingeborenen als ausgezeichnetes Diuretikum geschätzt, zu gleichem Zwecke dient *Bontia daphnoïdes* L., ebenso *Heliotropium indicum* L. und *Sida spinosa* L. var. *angustifolia*. *Argyreia bracteata* Choisy heilt Geschwülste und ist deshalb bei den Negern sehr beliebt.

*Über die Kultur von Medizinalpflanzen im botanischen Garten von Viktoria (Kamerun)* berichtete der Direktor dieses Instituts, Dr. Preuß, das folgende: *Myroxylon Pereirae* scheint die grösste Zukunft in Kamerun zn haben. Schon seit 12 Jahren befinden sich vier Bäume davon in dem botanischen Garten. Neuerdings aber sind aus Salvador Samen eingeführt worden, aus denen mehrere Hunderte von Bäumen angezüchtet worden sind. Ein kleiner Teil davon ist an die verschiedenen Pflanzungen verteilt worden; die übrigen sind an drei Stellen in dem botanischen Garten, teils an Hängen, teils im Flachlande in kleinen Beständen ausgepflanzt worden in Entfernungen von 6—8 m. An zwei Stellen sind Bäume von *Berrya amomilla* in Entfernungen von 2—3 m zwischen die Balsambäume gepflanzt, um sie zu gradem Wuchse und zur Bildung schöner Stämme zu zwingen. Die letzteren gedeihen durchweg sehr gut, und selbst an den steilen, trocknen Hängen hat ihnen die sehr ausgesprochene Trockenzeit nichts anhaben können. In größerem Maßstabe ist die Kultur des Balsambaumes allerdings nur auf der Moliwepflanzung in Angriff genommen worden *Toluifera balsamum*, Tolubalsam, ist nur in wenigen jungen Exemplaren vorhanden. *Croton tiglium*. Diese Art war reichlich vermehrt

1) Chem. and Drugg. 1902, 482. 2) Pharm. Journ. 1901.

worden. Es wurde Ende 1901 eine Quantität von etwas weniger als einem Zentner der Samen zum Verkauf nach Hamburg gesandt und zu dem Preise von 45 Mk. per 100 kg verkauft. Die Nachfrage nach Crotonsamen ist indessen in den letzten Jahren so stark gesunken, daß von einer weiteren Anpflanzung des Strauches in größerem Maßstabe abgesehen werden soll. Die vorhandenen Sträucher werden vorläufig geschont, da sie als Stützen für Strophanthus gratus dienen. *Cinnamomum camphora.* Die vorhandenen 24 Bäume entwickeln sich gut und sind jetzt im Durchschnitt 4 m hoch. Um ihnen eine gute Form zu geben, muss man sie häufig beschneiden. *Brucea antidysenterica* wurde in einem aus Jamaika stammenden Exemplare dem botanischen Garten übersandt, in welchem sich aber seit Jahren mehrere alte Sträucher dieser Art, welche in dem Kamerungebirge wild wächst, in Kultur befinden. Dieser Art soll ebenso wie anderen Simarubaceen erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden wegen der ihrer Rinde innewohnenden Heilkraft gegen Dysenterie. Einige wildwachsende Pflanzen sind aus dem Kamerungebirge in den Gouvernementsgarten in Buea übergeführt worden. *Quassia amara,* Bitterholz, soll eine ähnliche Heilkraft besitzen wie vorgenannte Brucea. Sie ist durch ein älteres, bereits blühendes, und zwei junge Exemplare im Garten vertreten. *Marsdenia condurango* hat sich an mehreren Stellen im Garten, sowohl epiphytisch auf Ficus religiosa und Spondias dulcis, als auch im Erdboden wurzelnd angesiedelt und fruktifiziert reichlich. Die Stämme bleiben jedoch sehr dünn. *Smilax medica,* die echte Sarsaparilla, aus Jalapa in Mexiko stammend, ist in einigen sehr langsam wachsenden jungen Exemplaren vorhanden. Den Blättern nach zu urteilen ist diese Art nicht identisch mit der vor einigen Jahren unter demselben Namen von Berlin nach Viktoria gesandten Art. *Strophanthusarten.* Zu dem früher von der botanischen Zentralstelle eingeschickten Strophanthus caudatus sind neuerdings hinzugetreten: Strophanthus hispidus in mehreren Exemplaren, S. „regalis" und S. „Stanleyanus". S. caudatus blüht reichlich, setzt aber nie Frucht an. Von den älteren im botanischen Garten vorhandenen Arten haben S. hispidus, S. gratus, S. „kombe" und eine in Kamerun wildwachsende Art zum Teil sehr schön geblüht, aber nur S. gratus hat einige wenige Früchte entwickelt. *Strychnos nux vomica* hat Stämme von 5—6 m Länge, hat jedoch noch nie geblüht. *Uragoga ipecacuanha* ist vollständig verschwunden. *Curcuma longa* ist stark vermehrt worden, desgleichen die *Kaempferia galanga. Pilocarpus racemosus* ist in mehreren, *Anamirta Cocculus* in einem jungen Exemplare vorhanden. *Dipteryx odorata,* die Tonkabohne, ist vertreten durch zwei junge, aber kräftige Pflanzen, denen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird, da diese Art außer dem Nutzen, den sie durch ihre Samen bringt, sich auch vielleicht zum Schattenbaum für Kakao eignet [1]).

*Nutz- und Medizinalpflanzen aus dem Nordbezirk von Deutsch-*

---

1) Notizbl. d. Berl. bot. Gart. 1902, 29; d. Pharm. Ztg. 1902, 618.

*Südwestafrika.* Warburg hat eine Reihe von Nutz- und Medizinalpflanzen aus Deutsch-Südwestafrika von Hegi bestimmen lassen, während Mannich unter Leitung von Thoms, die Pflanzen auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersuchte[1]). *Copaifera mopane* Kirk (Leguminosae). Aus den Früchten dieses Baumes bereiten die Eingeborenen durch Stampfen eine Salbe; das Öl aus den Blättern und Ästen wird von den armen Damaras gegessen und zum Verkitten der Töpfe gebraucht. Die Samen sind sehr harzreich; ihr Geruch erinnert an Terpentin, etwas an Kampfer. Bei der Extraktion mit Äther wurden 18,7 % eines braunen, klaren, dickflüssigen Balsams erhalten, der schwerer als Wasser ist und sich durch Destillation mit Wasserdämpfen in ein flüchtiges, farbloses Öl und in zurückbleibende braune Harze zerlegen läßt. Der Balsam steht anscheinend dem Lärchenterpentin sehr nahe. Die braunen Wurzeln der Pflanze enthalten ein Harz, das dem in den Früchten gefundenen sehr ähnlich ist; flüchtiges Öl fehlt. Der wässerige Auszug reagiert sauer, enthält eine geringe Menge Gerbstoff, letzterer scheint glykosidischer Natur zu sein. Alkaloïde konnten nicht nachgewiesen werden. *Withania somnifera* (L.) Dun. (Solanaceae). Die Früchte des Baumes werden von den Eingeborenen gegessen. Die gerösteten Wurzeln sollen ein Schutzmittel gegen Schlangen, Skorpionen etc. sein. Die Kaffern kauen die Wurzel als Mittel gegen Durchfall. Von den Buschleuten wird die geröstete und gepulverte Wurzel bei Kopf-, Glieder- und Leibschmerzen auf die schmerzenden Stellen gelegt. Die Wurzel enthält kleine Mengen eines wasserlöslichen Alkaloïdes, daneben ist wenig Gerbstoff vorhanden. *Peucedanum araliaceum* Benth. var. *fraxinifolium* Hiern (Umbelliferae). Die gestampften Wurzeln werden, in Wasser verteilt, gegen Fieber angewandt. Es ließen sich weder ein Alkaloïd noch Gerbstoffe in der Wurzel nachweisen, dagegen waren kleine Mengen von Kohlehydraten im wässerigen Auszuge enthalten. *Elephantorrhiza Burchelli* Benth. (Leguminosae). Die Wurzeln werden gegen Durchfall und zum Gerben verwendet. Der saure wässerige Auszug ist rotbraun und färbt sich mit Eisenchlorid violett. Der Gerbstoff befindet sich hauptsächlich in der Wurzelrinde, doch ist auch das Holz nicht frei davon. Die Wurzel könnte ev. an Stelle der Ratanhiawurzel arzneiliche Anwendung finden. *Daemia extensa* R. Br. var. *angolensis* Dcne. (Asclepiadeae). Die Wurzel schmeckt stark und anhaltend bitter, die Stengel sind fast geschmacklos. Der wässerige Auszug reagiert schwach sauer und gibt mit Gerbsäure starke Fällung. Die Wurzel enthält weder ein Alkaloïd noch Gerbstoffe, dagegen ein durch Säuren leicht spaltbares Glykosid. Es lässt sich aus dem stark chlorophyllhaltigen alkoholischen Extrakt der Wurzel durch Wasser ausziehen und bildet nach der Reinigung eine weisse amorphe Masse. Die Wurzel wird gegen Schwarzwasserfieber und Geschlechtsleiden benutzt. *Crotalaria Pechueliana* Schinz. (Leguminosae). Mit den Wurzeln

---

1) Tropenpflanzer 1902, 533.

dieser Pflanze wird das Rindvieh gegen Blutseuche geimpft. Die geschmacklosen Stengel scheinen keine wertvollen Bestandteile zu enthalten. Dagegen gibt der gelb gefärbte Auszug der Wurzel mit den Alkaloïdreagenzien deutliche Fällungen. Die Isolierung des Alkaloïdes, das mit keinem der zur Zeit therapeutisch verwerteten identisch ist, bietet beträchtliche Schwierigkeiten, da es durch Alkalien nicht gefällt wird, sich auch nicht mit Äther ausschütteln lässt. Die Darstellung des pikrinsauren Salzes gelang nicht. Gerbstoff ist nicht vorhanden, dagegen scheint die Wurzel kleine Mengen glykosidartiger Körper zu enthalten. *Gangeile. Cissus spec.* (sect. Cayratia Planch.) (Vitacee). Die Abkochung der Wurzeln der Schlingpflanze wird gegen Fieber gebraucht. Die braune, etwas faserige Wurzel besitzt einen schwach zusammenziehenden Geschmack. Ein Alkaloïd liess sich darin nicht finden, vorhanden sind kleine Mengen von Gerbstoffen. *Rhynchosia caribaea* (Jacq.) DC. (Leguminosae). Die Wurzel wird als Pulver oder, in Wasser verteilt, als Trank bei Geschlechtskrankheiten benutzt. Sie gibt mit heissem Wasser einen rotbraunen, schwach sauer reagierenden Auszug von zusammenziehendem Geschmacke. Alkaloïde fehlen, Gerbstoffe sind vorhanden. *Asparagus africanus* Lam (Liliacee). Die Wurzel wird in Wasser gekocht und dieses bei Leibschmerzen getrunken. Die stellenweise knollig verdickten und mit einer dicken Korkschicht versehenen Wurzeln enthalten im Innern noch reichlich Saft. An Bestandteilen wurden gefunden: wenig fettes Öl, reichlich Schleim und reduzierender Zucker, Spuren eines Alkaloïdes oder Halbalkaloïdes. Ausserdem führt die Wurzel etwas roten Farbstoff.

In einem Auszuge aus seinem Vortrage: „Vierzehn Jahre in Ceylon, Erlebnisse und Beobachtungen“ machte Ch. Böhringer[1]) Mitteilungen über die *Cinchona- und Theekultur in Ceylon.*

*Chinesische Drogen und Medizinalpflanzen* beschreibt A. Henry[2]) in einem größeren Aufsatze, in welchem er gleich von vornherein hervorhebt, daß eine ganz auffallende Übereinstimmung selbst bis in die ältesten Zeiten zwischen den in China und den in Europa gebräuchlichen Drogen bestand und noch besteht: Süßholz, Rhabarber, Enzian, Aconitum, Ingwer, Zimmt, neben Croton Tiglium, Gelsemium, Veratrum nigrum, Podophyllum, Polygonatum, Polygala, Cannabis, Ranunculus sceleratus, Acorus Calamus, Polygonum Bistorta, Dictamnus albus, Tussilago Farfara, Leonurus, Salvia plebeia, Solanum Dulcamara, Hyoscyamus niger u. s. w., bilden einen Teil der auch im Reich der Mitte zu Heilzwecken dienenden Pflanzen. Eingehender besprochen wird Kampfer und Rhabarber. Die Stammpflanze des ersteren, Cinnamomum Camphora, war wohl in China schon in den ältesten Zeiten bekannt, doch nur dadurch, daß sein Holz zu Bauzwecken Verwendung fand; der zuerst in den Handel gebrachte Kampfer stammte von

1) Tropenpflanzer 1902, 361.
2) Pharm. Journ. 1902, 19. April; d. Pharm. Ztg. 1902, 510.

Sumatra, und auch die Hauptmenge des noch jetzt exportierten Kampfers kommt nicht aus China, sondern von Japan. Eine noch ziemlich geringfügige Menge eines dem Kampfer sehr ähnlichen Körpers wird auf der Insel Hainau aus den Blättern von Blumea balsamifera D. C. gewonnen; jetzt zwar noch teuer, kann er aber doch, da diese Pflanze in verschiedenen Gegenden besonders von Indien häufig vorkommt, vielleicht noch als ein billiger Kampferersatz in Betracht kommen. Auch das Opium wurde erst, und zwar von den Arabern, nach China importiert. Erwähnenswert ist ferner, daß die Rinde einer Eucommia aus der Familie der Trochodendraceae, in China Tuchung genannt, einen Guttapercha ähnlichen Stoff liefert, der vielleicht als billiger Ersatz für diesen Verwendung finden könnte. Ein besonders großer Raum wird naturgemäß dem Rhabarber gewidmet. Von Interesse hieran ist jedoch nur, daß Henry in Übereinstimmung mit Holmes der Ansicht ist, daß die besonderen Merkmale des besten chinesischen Rhabarbers weder Rheum palmatum, noch Rheum officinale besitzt, sondern daß noch eine dritte, bis jetzt unbekannte Spezies vorhanden sein müsse. Bezüglich der übrigen besprochenen Drogen, wie z. B. des saponinreichen Gymnocladus chinensis, Sapindus Mucorossi, ferner Cinnamomum Cassia, Illicium verum usw. muss auf den recht interessanten Originalbericht verwiesen werden.

Th. Peckolt[1]) setzte die Beschreibung der *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* fort. Familie der *Hippocrateaceae:* Dieselbe ist in zwei Gattungen, Hippocratea und Salacia, vertreten. Die erstere Gattung wird vom Volke nicht benutzt; von Salacia haben 14 Arten Volksnamen, sie finden aber als Heilmittel nur selten Anwendung, nur das süßschmeckende Muß der Früchte wird genossen. Blätter, Rinde und Samen sollten therapeutisch geprüft werden. *Salacia fluminensis* Peyr., Waldadvokatenfrucht, ist ein Schlingstrauch mit grossen, länglichen, netzartig geaderten, grüngelblichen Blättern. Blüte klein, weiß; Frucht oval, nabelartig zugespitzt, grünlich-gelb, 12 cm lang, in der Mitte 8½ cm im Durchmesser, mit 9 Samen. Die schwach gerösteten, gepulverten Samen sind ein Volksmittel bei Appetitlosigkeit und Erbrechen der Schwangeren; die frischen Blätter dienen als mildes Abführmittel. *Salacia silvestris* Walp., ebenfalls ein Schlingstrauch, trägt eiförmige, goldgelbe, grünlich bereifte Früchte. Das Dekokt der Blätter wird zu Umschlägen bei Hautentzündungen verwendet. *Salacia arborea* Peyr. bildet einen weit ausgebreiteten Strauch, dessen Zweigenden nicht windend an anderen hohen Bäumen klettern. Die Blätter enthalten nach Untersuchungen von H. Thoms Dulcit oder Melampyrin. Sie werden vom Volke wie diejenigen von S. fluminensis benutzt, sie sollen aber kräftiger wirken. Aus der noch wenig erforschten, aber an Heilmitteln reichen Familie der *Meliaceae* werden u. a. beschrieben: *Melia Azedarach* L., ein bis 10 m hoher, dünnstämmiger Baum mit zweifach gefiederten, lebhaft grünen Blättern, langge-

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 1297. 317. 350. 441; 1902, 103. 130.

stielten, endständigen Doldenrispen mit bläulichrötlichen, wohlriechenden Blumen. Länglich runde Steinfrucht von der Größe einer Kirsche mit sehr dünner, fleischiger Hülle. Das Dekokt der unangenehm riechenden und ekelerregend bitter schmeckenden Blätter (10 : 180) wird als Heilmittel gegen Variola angewandt. Die frischen Blätter dienen als Umschlag zum Reifen von Bubonen, Furunkeln etc., ein konzentriertes Dekokt zur Waschung trockener Flechten. Die dunkel zimtbraune Rinde, ohne Geruch, von styptisch bitterem Geschmack, gilt als Tonikum, Anthelmintikum, Febrifugum und Emmenagogum. Die Wurzelrinde wurde in Dosen von 2 bis 6 g mit Erfolg gegen Spulwürmer, auch gegen Bandwurm angewandt (Dutra 1887). Paddington benannte 1861 einen amorphen Bitterstoff der Rinde Azedarin und empfahl ihn als Ersatz des Chinins. Die Samen enthalten ein gelbes, knoblauchartig riechendes Öl von bitterem Geschmack, das bei 15° C. das spezifische Gewicht 0,9205 besitzt (Werden). Nach Hanauseck ist es talgartig, schmutzig gelb und schmilzt bei + 35° C. Das Samenpulver wird in Gaben von 0,2 g dreimal täglich als Wurmmittel benutzt. *Cabralea pilosa* var. *glabior* C. DC., ein schöner, dicht belaubter Urwaldbaum. Das Dekokt der Früchte dient als Ungeziefermittel bei Tieren, auch gegen Räude. Das Rindendekokt wird zu Bädern und Einspritzungen bei Uteruserkrankungen verwendet. Der durch Anbohren gewonnene Saft wird als Heilmittel bei Metrorrhagien getrunken und gilt äußerlich als Spezifikum bei Augenentzündungen. Der Saft ist sehr lange haltbar, gibt mit Alkaloïdreagenzien keine Reaktion. Im Holz ist ein amorpher Bitterstoff enthalten. *Cabralea Canjerana* Sald. Grosser Baum mit ovalen Früchten von der Größe einer gewöhnlichen Pflaume. Früchte und Stammrinde finden in gleicher Weise wie die der vorhergehenden Art Anwendung. Das Dekokt der Wurzelrinde wirkt harntreibend und wird vom Volke gegen Wechselfieber genommen. *Guarea tricholoïdes* L., ein nicht sehr hoher, aber dickstämmiger Baum, der nie blattlos wird. Die Blüten besitzen einen sehr angenehmen Geruch; 20 kg frischer Blüten lieferten 12 g eines farblosen, angenehm (neroliölartig) riechenden ätherischen Öles vom spez. Gew. 0,929 bei 15° C. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu einer stearoptenähnlichen Maße. Das vom Öl getrennte destillierte Wasser riecht wie Orangeblütenwasser. Die Samen sind ein Volksmittel gegen Würmer. In denselben ist fettes Öl (5,434 %), Weichharz, Harzsäure enthalten. Aus den Blättern wurde eine krystallinische Substanz (Guaremin) isoliert, außerdem Fett, Weichharz, Harzsäure, Gerbsäure; sie gelten als Tonikum und gelindes Abführmittel. Die Rinde enthält u. a. einen amorphen Bitterstoff (0,76 %); sie wird ebenfalls als Abführmittel sowie als Wurmmittel, Emmenagogum, bei Sumpffieber, Arthritis und ähnlichen Krankheiten angewandt. Die Blätter von *Guarea alterans* C. DC., eines Baumes von 20 m Höhe und 3,5 m Umfang, sind ein beliebtes Abführmittel. Die Rinde von *Guarea tuberculata* Vellos, scharf styptisch bitter schmeckend, findet wie diejenige von *G. trichiloïdes* (s. oben) An-

wendung. Die Rinde der in Alagoas und Rio de Janeiro vorkommenden Varietät *β-coriacea* C. DC. wird innerlich in kleinen Dosen gegen Rheumatismus genommen. Von der Varietät *γ-purgans* C. DC. wirken Blätter und Rinde wie *G. trichiloïdes*, doch energischer; sie werden auch im Dekokt (3:100) als Antisyphilitikum benutzt. *Guarea spiciflora* A. Juss., ein mittelmäßiger, dickstämmiger Baum mit großen vierpaarigen Blättern und kleinen, weißen, wohlriechenden Blüten. Die Rinde ist ein Volksheilmittel bei Menstruationsbeschwerden und bei chronischem Erysipel. Gegen Wechselfieber wendet man eine mit Zuckerbranntwein aus der frischen Rinde bereitete Tinktur an; auch gegen chronischen Gelenkrheumatismus soll die Rinde wirksam sein. von Martius empfiehlt die Rinde, besonders Wurzelrinde, als entschiedenes Reizmittel des Lymphsystems innerlich und als Klysma gegen Wassersucht, Anschwellungen der Extremitäten, Verhärtung des Zellgewebes, Leber- und Milzverhärtung, Gelbsucht, Syphilis etc. Ätherisches Öl, welches nach Dragendorff in den Blättern vorhanden sein soll, konnte vom Verfasser nicht nachgewiesen werden. Die gleiche Anwendung wie *G. spiciflora* findet *Guarea Sprucei* C. DC. *Trichilia cathartica* Mart. ist ein bis 3 m hohes Bäumchen mit sechs- bis achtpaarigen Blättern am Ende der Zweige, kleinen, gelblichen Blüten, brauner, rundlicher, 8 mm langer Kapsel. Ein aus den Blättern bereiteter Thee dient als mildes Abführmittel und Purgativum. Gleiche Anwendung finden *T. emarginata* C. DC., *T. Casaretti* C. DC., *T. Barraensis* C. DC. In großen Dosen sollen sämtlich toxisch wirken, doch fehlen noch therapeutische Versuche. Die behaarten Blätter von *T. hirsuta* C. DC. (Teufelsbaum) verursachen auf der Haut ein unerträgliches Jucken. *Carapa guianensis* Aubl., ein Baum von 30 m Höhe, mit säulenartigem Stamme von 2,2 m Umfang, dessen Blätter als Thee sowie äußerlich als Volksmittel bei trockenen Flechten benutzt werden. Die frischen Blattknospen mit den Samen gestoßen dienen als Umschlag bei Leber- und Milzaffektion infolge des Sumpffiebers. Die außen graubraune, innen tiefrote Rinde, geruchlos, von styptisch-bitterem Geschmack, wird als Wurmmittel (Dekokt 10:120) angewandt. Die Kautschuksammler benutzen ein konzentriertes Dekokt der Rinde bei Sumpffieber. Petroz und Robinet haben aus der Rinde einen krystallinischen Körper (Carapin) isoliert. In den Samen ist ein bei 20° C. dickflüssiges, bei + 12° C. talgartiges Öl vom spezifischen Gewicht 0,923 mit der Jodzahl 43 enthalten. Es dient den Eingeborenen als Schutzmittel gegen Insekten und wird auch zur Heilung von Geschwüren, Flechten etc., sowie innerlich als Anthelmintikum benutzt. *Cedrela fissilis* Vellos ist in alten Exemplaren ein Baum mit 16 m hohen Stämmen von 7 m Umfang. Das Fluidextrakt der Rinde wird bei chronischem Lungenkatarrh verordnet, ein Aufguß der Blätter dient als Getränk bei Syphilis und Krankheiten der Harnorgane. Die Blüten von *Cedrela Glasiovii* C. DC. liefern im Aufguß ein Getränk gegen hysterische Krämpfe; der Aufguß dient auch zu Einspritzungen bei Ohrenleiden, die Rinde zu Bädern

und als Räuchermittel bei Rheumatismus. Von *Cedrela Vellosiana* Roem., einem kolossalen Baume von 30 bis 45 m Höhe und 1,7 bis 3,5 m Umfang, wurde die Rinde eingehender untersucht. Es wurden aus derselben 0,019 % gelbes, dünnflüssiges, ätherisches Öl von penetrantem Geruche und gewürzhaftem Geschmacke gewonnen, 0,092 % amorpher Bitterstoff neben Fett, Weichharz, Harzsäuren, Gerbsäure und krystallinischer Cedrelasäure. Das Fluidextrakt der Rinde wird von den Ärzten gegen chronische Diarrhöe verordnet. — Die Stämme liefern Gummi, das als Ersatz für arabisches Gummi dient. Es bildet Konglomerate von farblosen und gelbbräunlichen, bindfaden- bis gänsefederkieldicken Fasern, in erstarrten Tropfen endend, von der Grösse kleiner Perlen bis Haselnuss. Es ist geruchlos und gibt mit 60 Teilen Wasser einen dünnen, transparenten, schwach sauer reagierenden Schleim. Die Gattungen der Familie der *Sapindaceae* sind fast ausschließlich Bewohner der Tropenzone. Sie enthalten bittere, adstringierende, saponinhaltige, teilweise auch aromatische und ätherische Stoffe; einige liefern essbare Früchte und ölreiche Samen; diejenigen von *Paullinia cupana* Kth. sind koffeïnhaltig, wahrscheinlich auch diejenigen von einigen anderen Paullinia-Arten. Fast die meisten Samen und einige Blätter enthalten Saponin, einige so reichlich, daß sie als Ersatz der Seife benutzt werden. Die vielfachste Benutzung haben besonders die Gattungen Paullinia und Serjania bei den Indianern und dem Volke als Fischbetäubungsmittel. Von besonderem Interesse sind die folgenden: *Serjania cuspidata* Cambus, grosse, strauchartige Schlingpflanze mit dreikantigen, an den Knoten borstig behaarten Stengeln, selten einfachen, meist doppelt gedreiten Blättern. Blütenstand in großen, hängenden Thyrsen mit gelblichen wohlriechenden Blüten. Dreiflügelige, weißgrünliche, kahle Spaltfrucht mit braunen, glänzenden Samen. Vom Volke vielfach benutzte Fischfangpflanze. Die blattreichen Zweige der frischen, nicht blühenden Pflanzen werden zwischen Steinen etwas zerquetscht und in großen besenartigen Bündeln an einer Stange befestigt, damit wird das Gewässer, wo keine Strömung ist, gepeitscht, bis Fische auf die Oberfläche kommen. Dieselben kommen dann scheinbar tot, mit der Bauchseite nach oben, an die Oberfläche. Wie diese finden noch *S. communis* Camb., *S. glutinosa* Radek, *S. dentata* Radek, *S. grandiflora* Camb., *S. Larouthana* Camb., *S. erecta* Radek., *S. ovalifolia* Radek., *S. elematidifolia* Camb., *S. paucidentata* DC., *S. tristis* Radek., *S. acuminata* Radek. Anwendung. *Serjania noxia* Camb., deren Stamm bei Verwundungen spärlich Milchsaft ausfließen läßt, soll für Vieh stark toxisch sein. Die frischen gestoßenen Blätter von *Serjania caruscana* Willd. dienen als Umschlag bei Leber- und Milzaffektionen infolge von Sumpffieber. *Serjania piscatoria* Radek. wurde genauer untersucht. Die frischen Blätter enthielten 0,03 % dünnflüssiges, gelbliches, Lackmuspapier schwach rötendes ätherisches Öl von eigentümlichem Geruche, ähnlich einer Mischung von Tabak und Bisam. Sie enthalten außerdem eine kautschukähnliche Substanz (0,088 %), duukel braungrünes Harz (1,27 %),

Saponin (0,24 %), Gerbsäure (0,8 %), eine amorphe, ekelerregend schmeckende Substanz (0,062 %), die verschiedene Alkaloidreaktionen zeigt. *Serjania lethalis* St. Hil., ein hohe Bäume erkletternder Schlingstrauch, dessen mehliger Samenmantel vom Volke genossen wird. Ein heißer Umschlag der frischen Blätter soll die Entwickelung entstehender Panaritien verhindern. Nach St. Hilaire enthält die Pflanze einen bitter harzigen, narkotisch wirkenden Stoff. Die Wurzelrinde von *Serjania ichthyoctana* Radek. wird als energisches Diuretikum gerühmt. Die ca. 1/2 m langen Wurzeln haben oben 4 bis 7 cm Durchmesser, verlaufen rübenartig spitz, mit vielen Wurzelausläufern von der Dicke eines kleinen Fingers bis zu der eines Bindfadens. Die 1 bis 3 mm dicke braunrötliche Rinde haftetet sehr fest an dem weißen, zähen, geruch- und geschmacklosen Holzkörper. Die frische Wurzelrinde schmeckt styptisch bitter, ekelerregend, ist ohne Geruch und enthält 1,285 % Fett von Gänseschmalzkonsistenz. Aus dem Weingeistextrakt wurden 0,005 % feine Krystallnadeln (mit Alkaloidreaktion) gewonnen. Der Bitterstoff (0,415 %) konnte nicht krystallinisch gewonnen werden. Die Gerbsäure (0,823 %) ist hell ziegelrot. Von Saponin wurden 0,175 % gefunden. *Serjania serrata* Radek. hat der Verfasser bereits früher in großen Quantitäten untersucht. Das ätherische Öl, zu 0,101 % aus den frischen Blättern gewonnen, besitzt bei 15° C. das spez. Gew. 0,917, ist gelblich, von eigentümlichen bisamartigem Geruche. Ferner wurden gefunden 0,022 % Serjanin, 0,003 % Serjaninsäure, die aus dem wässerigen Dekokt der frischen Blätter gewonnen wurde, Harz (1,292 %), Harzsäure (0,487 %), Gerbsäure (0,157 %), roter Farbstoff (0,033 %), amorpher Bitterstoff (0,225 %), Eiweißsubstanzen, Stärkemehl. Die Samenschale enthält eine wachsartige Substanz. *Paullinia alata* Don., *P. elegans* Camp., *P. spicata* Benth., *P. seminuda* Radek., *P. capreolata* Radek., *P. meliaefolia* Juss., *P. australis* St. Hil., *P. carpopodea* Camb. werden ebenfalls zum Fischfang benutzt. Zu dem gleichen Zwecke dient auch *Paullinia cururu* L., deren frischer Blättersaft vom Volke als Heilmittel bei Haemoptysis gerühmt wird. Die Wurzel wird nicht als Arzneimittel benutzt. Der ausgepresste Saft der frischen gestoßenen Wurzelrinde wird mit Mandioccamehl zur Masse gestoßen, davon werden Kügelchen geformt und ins Wasser geworfen behufs Tötung von Fischen. Die Wurzelrinde soll auch ein Bestandteil des Pfeilgiftes Urari sein. Eine Abkochung der Wurzel und Früchte von *Paullinia pinnata* L. wird nach von Martius von den Indianern in eingedämmte Bäche gegossen, worauf die Fische mit der Hand gefangen werden. Piso rühmt die Blätter als Wundmittel. Die trockenen Blätter sind beim Fischfange wirkungslos. Nach von Martius sollen die Neger aus der Wurzel ein Gift bereitet haben, welches langsam, doch sicher zum Tode führte. Volksmittel ist ein Umschlag der frischen gestoßenen Wurzelrinde bei „Leberverhärtung" nach Sumpffieber. Die Haut wird dadurch gerötet wie beim Senfpflaster. Der Milchsaft von *Paullinia uloptera* Radek. verursacht in der Wäsche schwarz-

braune Flecken und dient daher zum Zeichnen, ferner findet er als Mittel gegen Warzen Anwendung. Die schwach gerösteten Samen von *Paullinia Arigona* Vellos. gelten beim Volke als Heilmittel gegen Diarrhöe. Die reifen Samen enthalten 27,235 % gelbliches, geruchloses fettes Öl von mildem Geschmack mit dem spez. Gew. 0,912 bei + 25° C. Auf die kulturhistorischen Angaben über *Paullinia cupana* Kunth (Guarana) sowie auf die Arbeiten des Verfassers (1865), von Zohlenhofer (1882), Thoms (1892) und Kirmsse (1898), welche die Guarana betreffen, kann hier nur verwiesen werden. Die von verschiedenen Autoren gemachte Angabe, daß die Pflanze ebenfalls zum Fischfang benutzt werde, soll nicht zutreffend sein. *Cardiospermum halicacabum* L., Schlingpflanze mit doppelt dreizähligen Blättern die besonders heilkräftig bei Keuchhusten sein soll. Die frischen Blätter enthalten 0,02 % Cardiospermin: kleine farblose Krystallnadeln von schwachem, vanilleähnlichem Geruch und beißend bitterem Geschmack, die Alkaloïdreaktionen geben. — Arzneiliche Anwendung finden auch *Cardiospermum grandiflorum* Sw. und *C. Corindum* L. Die Rinde von *Allophyllus edulis*, einem immergrünen Bäumchen in den Staaten vom 8 bis 30 Grad südlicher Breite wird als Adstringens benutzt, die Samen dienen als Wurmmittel. Die Pflanze trägt weißgelbliche Blüten, länglich-eiförmige Früchte von der Größe einer kleinen Kirsche, mit rotem, angenehm süß schmeckendem Fruchtfleisch. *Sapindus saponaria* L. in fast allen Staaten angepflanzt, bildet hohe Bäume mit aufrechtem Stamm und dicht beblätterten, immergrünen Kronen. Die Blätter sind drei- bis sechspaarig gefiedert, Blättchen elliptisch-lanzettlich, mit weißgelblichen Blüten. Früchte hell bis dunkelgelb, am Fruchtstiele mit Doppelnabel; die runden Samen schwarz glänzend. Die Früchte dienen dem Volke als Ersatz der Seife, namentlich für Seide. Als Kopfreinigungsmittel sollen sie zugleich das Ungeziefer töten. Das Fruchtfleisch wird getrocknet und gepulvert, mit Kohlenpulver vermischt als Zahnpulver benutzt. Die Samen werden zu Rosenkränzen, Hals und Armbändern, sowie zu Knöpfen verwendet. Die Rinde und Wurzelrinde sollen angeblich als Tonikum und Adstringenz benutzt werden. In den frischen Früchten sind enthalten: Saponin 1,828 %, Harz 2,36 %, (dunkelgelb, von Terpentinkonsistenz), Harzsäure 0,92 % (gelbbräunlich, pulverisierbar), Glukose 1,06 %, Eiweißsubstanz 0,398 %. — Keine Gerbsäure. Die entschälten frischen Samenkerne enthalten u. a. 0,314 % Saponin, 8,965 % fettes Öl, in den frischen Blättern wurden 0,12 % eines amorphen Bitterstoffes nachgewiesen. Die frische Rinde enthält ebenfalls einen amorphen Bitterstoff (0,426 %). *Talisia esculenta Radek.*, ein immergrüner 10—14 m hoher Baum mit unterbrochen gefiederten Blättern und ovalen stumpfspitzigen Blättchen, weißen später blaßrosa gefärbten, wohlriechenden Blüten, runder Frucht von 3 cm Durchmesser mit rundlichen Samen, soll in den Samen ein schnell tötendes Gift (besonders für Truthühner) enthalten. Dieselben werden bei Blutdiarrhöe angewandt (zwei gestoßene Samen mit Reiswasser ge-

kocht zu drei Klystieren für einen Tag) die Wurzel soll toxisch wirken und auch als Fischbetäubungsmittel benutzt werden. Das Dekokt der Blätter von *Talisia cerasina* Radek. (Bäumchen mit gefiederten Blättern und weißer Blüte) wird bei Gonorrhöe getrunken. *Cupania vernalis* Camb. ist ein Baum von 10—12 m Höhe, mit Stamm von 20—30 cm Durchmesser, trägt gefiederte Blätter mit länglichen, sägezähnigen Blättern, große Rispen mit schmutzig weißen, schwach riechenden Blüten; Kapsel birnförmig-dreikantig, rötlich mit schwarzglänzenden Samen und weißen Arillus. Das Dekokt der Rinde ist ein Volksheilmittel bei Asthma und Keuchhusten, zu gleichem Zwecke finden auch die Blätter Verwendung. *Cupania emarginata* Camb. (7 m hoher Baum) soll toxisch wirken. Das Dekokt der Blätter ist ein Volksmittel gegen Diarrhöe. Von *Stadmannia depressa* Fr. Allem. (Flechtenliane) dienen die Früchte zur Heilung trockener Flechten: Waschungen mit dem Dekokt oder Umschläge der gestoßenen Früchte. In gleicher Weise werden die Blätter von *Vouarana guianensis* Aubl. (Flechtenkraut) benutzt. Die Samen von *Dilodendron bipinnatum* Radlk., liefern ein Brennöl, diejenigen von *Matayba purgans* Radlk., welche ebenfalls viel Öl enthalten, werden vom Volke als Abführmittel verwendet: drei Kerne werden mit Zucker gestoßen und auf einmal genommen. Die Samen von *Tripterodendron filicifolium* Radlk. (7 m hoher Baum mit palmenartigem Wuchse) sollen giftig wirken; die frische Rinde und Wurzelrinde wird zum Fischfange gebraucht. Die rundliche Frucht von *Pseudima frutescens* Radlk. wird als Ersatz der Seife wie Sapindus saponaria (s. oben) verwendet. *Dodonaea viscosa* Jacq. (rotes Besenkraut), in den Küstenstaaten vom Äquator bis 33° südlicher Breite, ein Bäumchen, in der außertropischen Zone oft heidekrautartig, mit rotbrauner, klebrig-harziger Rinde; Blätter einfach und gefiedert, Blüten klein, weißgrünlich Kapsel rot mit Samen ohne Arillus. Die frischen harzreichen Blätter dienen als Umschlag bei Insektenstichen und Schlangenbiß, gegen welche auch innerlich eine mit Zuckerbranntwein bereitete Tinktur genommen wird, sowie zu Bähungen bei Halsentzündungen, das Dekokt zu Bädern bei schmerzhaften Hämorrhoiden und bei Rheumatismus. Die frischen Blattzweige und die Wurzelrinde von *Magonia pubescens* St. Hil. werden zum Fischfang, die frischen Blätter auch zum Gelbfärben baumwollener Zeuge verwendet. Mit dem Dekokt der Rinde wäscht man die durch Druck entstandenen Wunden der Lasttiere. Die Samen werden wie diejenigen von *Magonia glabrata* St. Hil. als Ersatz der Seife benutzt. Die Familie der *Borraginaceae* ist in der Flora brasiliensis in drei Familien getrennt, als Cordiaceae, Heliotropeae und Borragineae. Von diesen sind in Brasilien bis jetzt 11 Gattungen mit 154 Arten bekannt. Arzneilich sind sie nicht besonders wichtig; die Cordiaarten liefern Nutzholz und eßbare Früchte. Die Maceration der Blüten von *Cordia glabrata* A. DC., einem bis 10 m hohen Baume mit glatten, ovalen Blättern, dient als Waschung bei Augenentzündungen; die Blüten werden getrocknet zu diesem

Zwecke aufbewahrt. Das Infusum der schwach aromatisch riechenden frischen Blätter gilt als stärkendes Bad für schwächliche Kinder. Die unangenehm riechenden Blätter von *Cordia curassavica* DC. werden zu Bädern bei Rheumatismus verwendet. Die Samen von *Cordia grandifolia* DC. werden bei Blasen- und Nierenleiden gebraucht. Das Infusum der Blätter von *Cordia magnoliaefolia* Cham. gilt als Heilmittel gegen Keuchhusten. Dieses Bäumchen — mit lanzettlichen, keilförmigen, weichspitzigen, glatten Blättern — heißt im Staate Rio de Janeiro Coqueluche = Keuchhusten. Als mildes Adstringens wird die rotbraune, rissige Rinde von *Cordia platyphylla* Steud. benutzt. Die gleiche Wirkung sollen die Rinden von *Cordia umbraculifera* DC. und *C. nodosa* Lam. ausüben. Die eigentümlich, nach Asa foetida riechenden Blätter von *Cordia curassavica* Fresc. werden vielfach als Thee und zu Bädern bei Rheumatismus benutzt, die gestoßenen frischen Blätter dienen als Umschlag bei Bubonen. Zu ähnlichen Zwecken werden die frischen Blätter von *Cordia excelsa* A. DC., einem prachtvollen, bis 30 m hohen Baume, verwendet. Die Rinde dieser Cordia wird innerlich bei Blasenkatarrh und als Diuretikum gegeben. Eine aus den Blättern und der Rinde isolierte krystallinische Substanz wurde von H. Thoms als Allantoïn erkannt. Die Rinde enthält auch einen Bitterstoff (0,3 %). Allantoïn ist auch in der Rinde und in den Blättern von *Cordia atrofusca* Taub enthalten. Die getrockneten Samen der letzteren Art enthielten 7,842 % eines gelblichen, mild schmeckenden fetten Öles vom spez. Gew. 0,888 bei 22° C. Das Dekokt der lanzettlichen, kahlen, ganzrandigen Blätter von *Patogonula americana* L. dient als Antisyphilitikum, ferner zum Waschen bei chronischen Wunden, Ekzem etc. Nach von Martius enthält die Pflanze einen Bitterstoff. Die linearischen Blätter des Strauches *Rhabdia lycioïdes* Mart. sind ein Volksmittel bei Dyspepsie und chronischer Diarrhoe. Die steifhaarigen Blätter von *Tournefortia hirsutissima* L. (im Staate Rio de Janeiro Papeira = Kropfkraut genannt) sind im Dekokt ein täglich gebrauchtes Mittel gegen Kropf. *Tournefortia laevigata* Lam. (kleiner Quittenbaum), eine strauchartige, kahle, nur am Kelche behaarte Pflanze mit länglich-lanzettlich, zugespitzten, glänzend grünen Blättern und kleinen, weißen, wohlriechenden Blüten, ist ein als Tonikum und Diuretikum vielfach benutztes Volksmittel. Der Saft wird als mildes Abführmittel gebraucht. Die schwach gerösteten Blätter dienen als Ersatz des indischen Thees. Das Dekokt der Blätter von *Tournefortia Martii* Fresc. wird ebenfalls als Tonikum und Diuretikum sowie als Adjuvans bei Wassersucht angewandt. Die Blätter von *Echium plantagineum* L. (wilder Boretsch) sind offizinell und liefern ein schleimig kühlendes Getränk (30 g auf 500 g Kolatur). Ein stärkeres Infusum dient als Waschung bei Ekzem, Wunden etc. Die Wurzel dient als Ersatz von Radix Consolidae. Das Dekokt von *Heliophytum elongatum* DC., einer Pflanze mit aufrechtem, behaartem Stengel und rautenförmigen, fast herzförmig-eirunden und länglichen, in die Blattstiele

verlaufenden, spitzen Blättern und lebhaft violett-roten Blüten, wird innerlich sowie zu Einspritzungen gegen Gonorrhoe und zum Waschen unreiner Wunden gebraucht. In manchen Gegenden ist die Pflanze ein Hausmittel gegen Diarrhoe. Der ausgepreßte Saft der ganzen Pflanze dient als Umschlag bei Verbrennungen. Auf gleiche Weise wird *Heliophytum inodorum* DC. benutzt.

*Untersuchung verschiedener fetter Öle brasilianischer Pflanzen;* von B. Niederstadt[1]). Verf. teilt die Jodzahlen, Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen einer großen Anzahl fetter Öle mit, welche von Th. Peckolt aus brasilianischen Pflanzen gewonnen wurden.

*Über das spezifische Gewicht des Zellsaftes und seine Bedeutung;* von Gustav v. Walck[2]).

F. Höhlke[3]) hat die *Harzbehälter und die Harzbildung bei den Polypodiaceen und einigen Phanerogamen* untersucht. Bei den *Polypodiaceen* wurden als harzbildende Organe nur Drüsen vorgefunden. Diese können innere oder äußere (Hautdrüsen) sein. Erstere sind mit Ausnahme der schizogen entstandenen Harzlücken von *Aspidium athamanticum* stets einzellige Trichomgebilde. Die Hautdrüsen können mehrzellig sein, jedoch sind die Köpfchen derselben immer einzellig. Eine Reihe von Farnen wird aufgezählt, in deren Rhizomen, Blattstielbasen, Blattstielen und Blattsegmenten innere Drüsen vorkommen. Die inneren Drüsenhaare besitzen wie die äußeren eine Cuticula, zwischen welcher und der inneren Zellwand das Harz gebildet wird; in letzterer Beziehung ausgenommen sind die Gymnogramme-Drüsen, bei denen das Harz an die freie Oberfläche der Köpfchen tritt. Äußere Drüsen fand der Verfasser bei einer großen Zahl von Farnen und zwar auf der Epidermis der Wedelstiele, an den Blattsegmenten, an den Spreuschuppen, an den Schleiern der Sori, an den Sporangienstielen, an den Prothallien. Die Verteilung der Drüsen bei den einzelnen Familien ist sehr ungleichmäßig. Das Harz bei den zur Untersuchung gelangten Polypodiaceen ist ausschließlich ein Produkt der Zellmembran. Dasselbe entsteht in den meisten Fällen durch Umwandlung von Membranlamellen, in einigen (Gymnogramme) durch Ausscheidung aus der Zellmembran. — Wie bei den untersuchten Farnkräutern, so zeigte sich auch bei *Senecio viscosus, Ononis spinosa, Pelargonium zonale* und *Erodium cicutarium,* daß die Harzbildung aus der Zellmembran erfolgt.

Jumelle[4]) untersuchte die *Kautschukpflanzen von Madagaskar.* Er beschreibt aus der Familie der Apocyanaceae verschiedene *Landolphia-* und *Mascarenhasia*-Arten, aus der Familie Asclepiadaceae einige Arten von *Marsdenia* und *Chryphostegia* und die aus diesen Pflanzen gewonnenen Kautschuksorten.

C. Harries[5]) studierte das *Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure.* Es ist bekannt, daß Kautschukstopfen und

1) Ber. d. D. pharm. 1902, 143. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 293.
3) Beih. z. botan. Zentralbl. 1901, 11. 8. 4) Rev. général de Botan. 1902, 289. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2991.

-Schläuche durch salpetrige Säuredämpfe stark angegriffen werden unter Bildung einer amorphen gelben Verbindung. Verf. hat nun gefunden, daß es sich hierbei um ein stickstoffhaltiges Derivat des Kautschuks von saurer Natur handelt. Leitet man in eine Ligroïnlösung von Kautschuk salpetrige Säure, so scheiden sich zuerst kolloïdale Massen aus, die nach einiger Zeit zu einem schönen, goldgelben, blätterigen Produkt erstarren. Dasselbe ist in Essigester leicht löslich und läßt sich durch Äther daraus körnig fällen. Durch verdünnte Alkalien wird es leicht aufgenommen und daraus durch Säure anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Die Analyse zeigt, daß dem Produkte die einfache Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$ eines Kautschuknitrosits nicht zukommt. Die gefundenen Werte entsprechen ungefähr der Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$, was eher auf ein Polynitrosat als auf ein Polynitrosit hindeuten würde. Verf. wird die Frage noch eingehender studieren.

*Zur Wertbestimmung der Guttapercha* haben E. Marckwald und Fr. Frank[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches darauf beruht, daß die sog. Gutta (etwa 80 %) in Aceton unlöslich ist, während die Harze (etwa 20 %) sich darin lösen. Etwa 2 g der trocknen Guttapercha werden in 15 ccm Chloroform gelöst und die klare Lösung langsam und unter Umschütteln in 75 ccm Aceton eingetragen, die sich in einem gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen befinden. Die Gutta fällt hierbei sofort als ein außerordentlich voluminöser und poröser Kuchen aus, der sich quantitativ auspressen und auswaschen läßt. In Lösung bleibt das Harz, in dem sich die Verunreinigungen (Schmutz u. s. w.) schwimmend befinden. Die Lösung wird in ein gleichfalls gewogenes Gefäß hineingespült, die Gutta mit Aceton ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zur Hauptflüssigkeit gebracht. Die zurückbleibende Gutta wird bei 100° (oder im Vacuum bei 50—60°) getrocknet und gewogen, desgleichen das Harz nach Abdestillieren des Gemisches von Chloroform und Aceton. Ist die Gutta noch ungereinigt, so filtriert man die Harzlösung, um den Schmutz zurückzuhalten, entweder durch ein gewogenes Filter, oder man kann auch, bei der großen Genauigkeit der Bestimmung von Gutta und Harz, den Schmutz sehr wohl aus der Differenz bestimmen. Zu beachten ist, daß das Aceton nicht zur Chloroformlösung gefügt werden darf, da in diesem Falle die als feste Masse ausfallende Gutta Harz einschließt und sich nicht auswaschen läßt. Verff. erhielten bei dieser Arbeitsmethode in den Resultaten Schwankungen von 2—5 %. Das Ausfällen der Gutta geschieht zweckmäßig in einem Kölbchen mit verengtem Hals, da dann der sehr voluminöse Guttakuchen beim Auswaschen nicht durch den Hals des Kölbchens gelangen kann und man so in der Lage ist, etwa vorhandenen Schmutz direkt aufs Filter zu spülen. Fällt, wie es zuweilen vorkommt, ein kleiner Teil der Gutta als voluminöser weißer Brei aus, so bringt man diesen vom Filter durch Lösen in heißem Toluol, welche

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, Nr. 40.

Lösung besser filtrierbar ist, als die in Chloroform, zur Hauptmasse, destilliert, wenn es erforderlich ist, das Toluol ab und trocknet wie oben.

Nach Untersuchungen von Maurice Bernard[1]) ist das von Marckwald und Frank zur Wertbestimmung der Guttapercha vorgeschlagene Verfahren nicht geeignet, da die ausgefällte Gutta immer noch Harz einschließt. Man muß deshalb entweder das Auflösen und Ausfällen öfters wiederholen oder zweckmäßiger die Gutta mit Aceton einige Zeit bei 40 bis 50° digerieren und mit warmen Aceton nachwaschen.

*Gummiarten aus Deutsch-Ostafrika*; von Karl Mannich[2]). Verf. hatte Gelegenheit, eine größere Anzahl von Gummisorten, die W. Busse von seiner Expedition aus Ostafrika mitgebracht hat, zu untersuchen. Gummi von *Acacia Verek*. Farblose bis braune Körner, erbsen- bis nußgroß, oder feine Splitter. Bassorin fehlt. Weiße Körner: Asche 2,622 %, Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr — 1,1. Der Aschengehalt der braunen Körner beträgt 3,22 %. — Gummi von *Acacia Kirkii*. Die größere Hälfte besteht aus farblosen Splittern und Körnern; der Rest ist gelblich bis hellbraun. Bassorin fehlt, Asche 2,56 % Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr + 2,6. Lösung schwach sauer, von guter Klebkraft. — Gummi unbekannter Abstammung. Die fast farblosen Stücke sind mit zahlreichen Rissen durchsetzt, in grösseren Mengen betrachtet, zeigen sie einen schwachen Stich ins Grüne, durch den sie sich von allen bekannten Gummiarten unterscheiden dürften. Das Gummi löst sich in Wasser zu einem vollständig farblosen, dickflüssigen Schleim. Eine 10 %ige Lösung ist etwa von derselben Konsistenz wie eine 30 %ige Lösung von Kordofangummi. Von Bassorin scheint das Gummi frei zu sein; Asche 3,692 %, Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr — 0,78. — Gummi von *Acacia Seyal*. Stücke sehr verschiedener Größe und Farbe. Mit basischem Bleiacetat gibt es keinen Niederschlag. Bassorin wenig vorhanden, Asche 1,70 %, Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr + 5,1. Gummi von *Acacia spirocarpa*. Eine Probe bestand aus großen, am Boden gesammelten Klumpen, die wesentlich aus zusammengeklebten Rindenteilen gebildet werden, sie ist wertlos. Die zweite Probe war reines Gummi von hellbrauner Farbe; die dritte wurde von jungen Pflanzen gesammelt und bestand aus kleinen undurchsichtigen Körnern. Die zweite Sorte enthält wenig Bassorin, Asche 1,80 %, Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr — 2,6, Lösung sauer. Die dritte Probe gab infolge vieler feiner Einschlüsse eine trübe Lösung, dieselbe polarisierte im 100 mm-Rohr + 1,4, Asche 3,022 %. Bezüglich der Polarisation verhält sich also das von jungen und alten Pflanzen gesammelte Produkt verschieden. — Gummi von *Acacia arabica*. Hellbraune, vielfach rissige, nußgroße Stücke. Bassoringehalt gering, Asche

1) Pharm. Centralh. 1902. 569. 2) Tropenpflanzer 1902. 201.

1,55 %. Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr + 7,98. Gegen Alkohol und neutrales Bleiacetat verhält sich die Lösung wie echte Gummilösung, mit Eisenchlorid entsteht jedoch keine Gallerte, sondern nur unbedeutende Verdickung, mit basischem Bleiacetat erfolgt keine Reaktion. Die aus dem Gummi ausgeschiedene Säure zeigt eine spezifische Drehung von + 99° und reagiert mit Bleiessig nicht. — Gummi von *Acacia stenocarpa.* Kleine, meist gelbe bis braune Körner. Bassorin vorhanden, Asche 3,76 %, Polarisation der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr + 4,75, Lösung schwach sauer. Es ist möglicherweise unter dem Namen Senaar- und Suakimgummi bereits im Handel. — Gummi von *Acacia usambarensis.* Große, braune, aus Körnern gebildete Klumpen von spröder Beschaffenheit und glasglänzendem Bruche. Mit der zehnfachen Menge Wasser quillt das Gummi infolge reichlichen Bassoringehaltes zu einer ziemlich dicken Gallerte auf. Die 2 %ige Lösung gibt nach dem Filtrieren die Arabinreaktion, Asche 1,73 %. Das Produkt steht dem Traganth ziemlich nahe. — Gummi von *Berlinia Eminii.* Hornartige, trübe, schwer zerreibliche Stücke, von brauner Farbe und schwachem, eigentümlichem Geruche. Mit 10 Teilen Wasser erhält man eine steife Gallerte, mit 50 Teilen Wasser einen trüben, schwach saueren Schleim, der, filtriert, sowohl mit neutralem wie basischem Bleiacetat Niederschläge gibt. Asche 5,78 %, Stärke fehlt. Verf. bezeichnet das Produkt als eine Traganthart.

*Indische Gummi*; von Fr. Lühn [1]). Nachstehende natürliche Gummiarten aus Britisch-Indien sind hinsichtlich ihrer technischen Verwendbarkeit untersucht worden. Die Prüfung beschränkte sich auf die Bestimmung von Feuchtigkeit (100° C. Wasserofen), Asche (ber. auf 100° C.), Klebkraft und Viskosität, sowie auf das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Alkohol, Bleiessig und Eisenchlorid. Zur Beurteilung der Klebkraft wurden 25 %ige wässrige Lösungen mit gleich starken Lösungen von bestem arabischem Gummi verglichen. Die relative Viskosität wurde bestimmt durch Beobachtung der Sekundenzahl, welche 50 cc des klaren Gummischleims erforderten, um aus einer Glashahnbürette mit feiner Spitze in ein untergestelltes Gefäß abzufließen. Ähnliche Versuche sind mit Lösungen von bestem arabischem Gummi gemacht worden. Für diese Bestimmungen wurden immer 10 %ige Lösungen hergestellt und wenn nötig, mit Wasser auf 5 %ige verdünnt; diese Regel ist streng eingehalten worden, da Versuche ergaben, daß direkt bereitete 5 %ige Lösungen eine andere Viskosität zeigten, als solche erhalten durch Verdünnung. Die so gefundenen Zahlen sollen nicht die wahre Viskosität der Lösungen ausdrücken, sie stehen damit in keiner direkten Beziehung und haben nur einen vergleichenden Wert für die vorliegenden Untersuchungen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Gummi von *Acacia arabica Willd.* verschiedener Herkunft, Gummi von *Acacia Catechu*

1) Pharm. Ztg. 1902. 666.

*Willd.*, von *Acacia farnesiana. Willd.*, *Acacia ferruginea D. C.*, *Acacia Jacquemontii Benth.*, *Acacia leucophloea Willd.*, *Acacia modesta Wall.*, *Anacardium occidentale L.*, *Anagyri slatifolia Brouss.*, *Bassia latifolia Roxburgh.*, *Bauhinia retusa Roxb.*, *Bombax halabaricum D. C.*, *Buchanania latifolia Roxb.*, *Butea frondosa Roxb.*, *Cochlospermum gossypium, D. C. Cocosnucifera L.*, *Lagerstroemia parviflora Roxb.*, *Mangifera indica L.*, sowie Gummiharz von *Mangifera indica.*

*Kordofangummi.* Erfahrungen auf Reisen in den Produktionsländern. Von J. J. David [1]).

*Kino aus Deutsch-Ostafrika.* Einige von Busse auf seiner Steppen-Expedition gesammelte Kinosorten sind von E. Schaer [2]) einer chemischen Untersuchung unterzogen und zwar mit folgenden Ergebnissen: 1. Kinoartiges Sekret von *Pterocarpus Bussei.* Dieses Sekret zeigt eine weitgehende Analogie mit dem Kino von Pterocarpus Marsupium. Es ist in Wasser bei etwas höherer Temperatur bis auf zurückbleibende Pflanzenreste zu einer trüben Flüssigkeit löslich, in starkem Weingeist ist es bis auf die Pflanzenreste vollkommen löslich. In 60—70 %iger Chloralhydratlösung löst es sich reichlich zu einer zunächst dünnflüssigen, nicht schleimigen Flüssigkeit, die erst nach einiger Zeit eine gallertartige steife Konsistenz annimmt. Gegen metallisches Eisen und Metallsalze sowie zu verschiedenen Mineralsäuren verhält es sich wie Malabar-Kino. Chromsaure Salze bewirken noch in verdünnten Lösungen unter Nachdunkelung einen reichlichen kaffeebraunen Niederschlag und ein bald eintretendes Gelatinieren der Flüssigkeit. Von dem offizinellen Malabar-Kino scheint sich das neue Sekret u. a. dadurch zu unterscheiden, dass dasselbe an Äther kein Brenzkatechin und bei der Behandlung mit Salzsäure und Äther (nach Etti) kein krystallinisches Kinoïn, sondern kleine Mengen von Brenzkatechin abgibt. Aschengehalt über 25 %. Obgleich dasselbe in seiner Eigenschaft in einigen untergeordneten Punkten von der offizinellen Droge abweicht, ist es für pharmazeutische und vermutlich auch für technische Zwecke sehr gut geeignet. 2. Derris-Kino von *Derris Stuhlmannii.* Dies Produkt verhält sich gegen Wasser wie 1, ist aber in starkem Alkohol nur schwach trübe löslich, es bleibt ein gummiartiger Rückstand in fassbarer Menge. Gegen Chloralhydratlösung, Eisen und Metallsalze verhält es sich wie 1, die Chromatlösung färbt zwar dunkel, bewirkt jedoch keinen stärkeren Niederschlag. An Äther gibt es anscheinend kleine Mengen von Brenzkatechin ab, während bei der Ettischen Reaktion etwas Brenzkatechin und vermutlich etwas Kino-Gerbsäure in Lösung gehen, aber kein Kinoïn. Asche über 25 %. Das Kino ist in hohem Grade mit Pflanzenresten, namentlich mit Rindenstücken verunreinigt. Falls dieses Kino in größerer Menge und größerer Reinheit gesammelt werden sollte, dürfte dasselbe für manche technische

---

1) Apoth. Ztg. 1902, 860.
2) Tropenpfl. 1902, 305. Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 204.

Zwecke geeignet sein. 3. Kino von *Berlinia Eminii.* Die Droge stellt ein Gemisch von granatroten dem offizinellen Kino ähnlichen Stücken und von bedeutend helleren, gelben bis braungelben Massen dar, welch letztere schon äusserlich den Charakter von Pflanzengummi tragen. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf die relativ dunkelrot gefärbten Stücke von matter Oberfläche. Sie sind in lauem Wasser unter ziemlich starker Quellung zu einer trüben, deutlich schleimigen Flüssigkeit löslich, auch in stärkerem Alkohol lösen sie sich unter Zurücklassung von Pflanzenresten und eines gummiartigen Rückstandes zu einer dicklichen, auch nach dem Filtrieren trüben Flüssigkeit. Die Lösung in Chloralhydratlösung erfolgt langsam und unter starker Quellung, nach kurzer Zeit entsteht eine steife Gallerte. Eisenoxydulsalze bewirken eine blauviolette, Eisenoxydsalze eine vorübergehende bläuliche Färbung. Mineralsäuren verursachen eine Abscheidung von Gerbsäure, die aber mit Kino-Gerbsäure nicht identisch zu sein pflegt. An Äther gibt das Sekret kein Brenzkatechin, sondern einen gelben harzartigen Farbstoff und kleine Mengen einer mit Eisenchlorid bläulichgrün reagierenden Substanz ab. Bei der Behandlung nach Etti ist eine Kinoïnbildung nicht zu beobachten. Als Ersatz für die offizinelle Droge kann dieses Kino nicht in Betracht kommen.

*Herstellung nicht klebender luftbeständiger Lösungen zähflüssiger Balsame und Gummiharze.* Die Balsame und Gummiharze, wie Perubalsam, Storax und Benzoëharz, verdanken ihre dünnflüssige, bezw. zähflüssige oder feste Beschaffenheit ihrem größeren oder geringeren Gehalte an Zimtsäure- oder Benzoësäure-Estern. Als Lösungsmittel verwendet man bis jetzt entweder Äthylalkohol oder fette Öle, oder beides zugleich. Die antiparasitäre Wirkung der Balsame und Harze wird aber durch diese wirkungslosen Lösungsmittel wesentlich vermindert, ausserdem zeigen sich noch sonstige Mängel. Nach der vorliegenden Erfindung verwendet man zur Verflüssigung der zähen Balsame oder der Gummiharze Zimtsäure- oder Bënzoesäure-Alkyl-, Benzyl- oder Styrylester, natürlichen oder künstlichen, die man unterhalb der Siedetemperatur des Esters oder Estergemisches mit den Balsamen etc. mischt, worauf man unter Umständen noch etwa 1 Stunde auf 80—100° erwärmt. Für das Storax ist das beste Mischungsverhältnis 75 Teile Storax und 60 Teile Ester, für Benzoëharz 30 Teile Benzoe und 70 Teile Ester. Die Endprodukte sind flüssig, nicht klebend, verdunsten nicht und werden von der Haut vollständig resorbiert; sie bilden daher einen guten und billigen Ersatz des teueren Perubalsams. D. R.-P. No. 134185. Gebr. Evers, Düsseldorf.

*Gala-Gala* ist nach W. G. Boorsma[1]) eine spröde, rotbraun bis fast schwarz gefärbte, harzartige Masse die auf Ästen von verschiedenen Bäumen im Westen von Java bis zu 1 mm Dicke angetroffen wird. In Mittel- und Ost-Java ist Gala-Gala kaum bekannt, woraus hervorgeht, dass das Harz dort sicher nicht in

1) Teysmannia 1901, d. Pharm. Centralh. 1902, 155.

grösseren Mengen vorkommt. Die Eingeborenen halten es für Ameisenexkremente und sprechen daher von „tai semut". In Wirklichkeit ist aber eine Art Lackschildlaus die Erzeugerin und Gala-Gala also ein Lackharz. Im Handel kommt es in Stangen in verschiedener Größe vor; meist sind dieselben 15—20 cm lang und 1—2 cm dick, manchmal regelmässig, zylindrisch, auf dem Bruche glatt und wenig mit Schorffragmenten u. s. w. verunreinigt, manchmal aber auch weniger sauber zubereitet und auf dem Bruche bröckelig. Da dieses Harz in der Hitze weich wird, und beim Erkalten wieder zu einer harten Masse erstarrt, die an Eisen und Holz haftet, ist es ein vortreffliches Befestigungsmittel. Auch als Arzneimittel findet Gala-Gala Verwendung, und zwar wird es gepulvert mit Kaffee, Muskatnuss und Zucker hie und da an Genesende verabreicht, damit sie schneller zu Kräften kommen sollen. Zieht man gepulvertes Gala-Gala nacheinander mit Petroleumäther, Äther, Alkohol und schliesslich mit Wasser aus, so zeigt sich Folgendes: Petroleumäther nimmt nur eine geringe Menge eines hellgelben wachsartigen Körpers auf. — Äther löst einen braunroten, fettigen, klebrigen Rückstand mit eigenartigem, harzigem Geruch. — Alkohol nimmt die grösste Menge des Pulvers auf; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein harter, bröckliger, dunkelbrauner Körper zurück. — Beim Erhitzen mit Wasser geht das Meiste in Lösung; man erhält schliesslich eine rote Flüssigkeit, in der Bleiessig einen grauvioletten Niederschlag hervorruft, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Wäscht man diesen Bleiniederschlag aus und behandelt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine orangerote Flüssigkeit, aus der sich der Farbstoff mit Essigäther ausschütteln lässt; der Verdampfungsrückstand ist in Wasser fasst völlig löslich. Auch in Alkohol ist der Farbstoff leicht löslich; dagegen nicht in Benzol oder Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge oder Ammoniak purpurrot gefärbt und gibt mit Kalk- oder Barytwasser einen purpurvioletten Niederschlag. Kocht man die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die Farbe bestehen, verschwindet aber auf Zusatz von Zink in Folge der Wasserstoffentwickelung. Die genannten Eigenschaften hat das Gala-Gala-Präparat mit Carminsäure oder Carminrot, dem färbenden Bestandteil des Carmins aus Cochenille gemeinsam. Das Rohprodukt wird gereinigt, indem es in heissem Wasser geknetet wird. Man sollte nun meinen, dass beim Erhitzen mit Wasser der rote Farbstoff völlig verloren ginge; jedoch kann eine völlige Extraktion dieser „Laccaïnsäure" erst durch eine langdauernde Behandlung erzielt werden. Das Kneten dauert aber nur kurze Zeit. Die Laccaïnsäure ist nicht frei, sondern als Salz in Gala-Gala vorhanden; denn kocht man das Pulver mit Wasser und schüttelt die Abkochung mit Essigäther, so bleibt die letztgenannte Flüssigkeit farblos; fügt man dann aber etwas Salzsäure hinzu und schüttelt nochmals, so geht der Farbstoff in den Essigäther über. Es gibt noch eine andere Art Gala-Gala im Handel, die äusserlich von der be-

schriebenen ganz verschieden ist; die aber mit Schellack zu vergleichen wäre. Es sind unregelmässig plattgedrückte, oberflächlich kannelierte, meist mehr oder minder gedrehte Stangen, die glatt abbrechen, keine Verunreinigungen enthalten, und innen dunkelbraun, nach aussen hin hell graubraun abtönen. Bei der Gewinnung wird nämlich das Harz ganz geschmolzen und durch ein Tuch geseiht. Die abweichende Färbung wird vermutlich durch lang andauerndes Einlegen in Wasser erzielt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Gala-Gala mit dem „Ambulau“ der Malayen identisch ist.

*Über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika*; von L. Brieger[1]). Verf. hat eine ganze Reihe von Pfeilgiften aus Deutsch-Ostafrika untersucht. Aus den schnell wirkenden Pfeilgiften isolierte er ein chemisch genauer zu bestimmendes, weisses, krystallinisches und ein nicht krystallisierendes, an der Luft zerfliessliches Glykosid, beides Herzgifte und von derselben Wirkung wie das Ausgangsmaterial. Diese beiden Giftträger waren bisher unbekannt. Als Ursprungsstätte des amorphen Giftes ist Acocanthera abessynica zu betrachten. Es ist in den Samen, Zweigen und Blättern dieser Pflanze enthalten; das Fruchtfleisch ist ungiftig. In dieser Pflanze scheint noch ein anderes krystallinisches Herzgift enthalten zu sein. Das amorphe giftige Glykosid wird aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch Benzol oder Benzoläther in weissen Flocken gefällt, die an der Luft zerfliessen. Es unterscheidet sich von den amorphen Ouabaïn Lewin-Merck, abgesehen davon, dass es ein Myotikum ist und die Cornea nicht anästhesiert, durch seine schwere Löslichkeit in Alkohol, in den Lewins Ouabaïn, ein ausgesprochenes Mydriatikum, äusserst leicht übergeht. Neben diesen akut wirkenden Giften fand Verf. wiederholt in Belegmassen giftiger Pfeile noch ein mehr langsam wirkendes Gift, welches Infiltration und Nekrose verursacht. Diese stammt wohl teilweise von der Kandelaber-Euphorbie. Es steht den bakteriellen Stoffwechselprodukten nahe und kann aus dem Pflanzensafte ohne weiteres mittelst Aussalzens durch Ammoniumsulfat erhalten werden.

*Pfeilgifte von Zentral-Borneo*; von W. G. Boorsma[2]). Von Nieuwenhuis erhielt Verf. Material von einigen bisher nicht bekannten Pfeilgiften, von *Ipu Tanah, Ipu Kajo, Ipu Aku, Ipu Seluwang* und *Tasem*, dem Pfeilgift der Dajeks von Zentral-Borneo. Das Tasem wird aus dem Milchsaft eines Baumes bereitet, indem man dasselbe mit dem Extrakt aus der Rinde einer Liane „Aka Kia“ vermischt, während die vier Ipugifte einfach Rindenextrakte darstellen sollen. Tasem enthält, wie Verfasser konstatierte, nebst andern Antiaris-Stoffen Strychnin und Brucin. Dazu wurde eine ungiftige, in Alkohol unlösliche organische Säure getroffen, die in Wasser, besonders in alkalischem, stark schäumende Lösungen bildet. Derrid konnte im Tasem nicht nachgewiesen werden. Das Pfeilgift ist also ein Gemisch aus dem Milchsafte von Antiaris

1) Berl. klin. Wochenschr. 1902, 277; Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 2357.
2) Bull. de l'inst. botan. de Buitenzorg, 1902, No. XIV, S. 1.

toxicaria und dem Extrakte einer Strychnosrinde. Das Antiarin hat an der Giftigkeit den grössten Anteil. Die übrigen Pfeilgifte verdanken ihre Wirksamkeit nur der Anwesenheit von Strychnosalkaloïden.

## B. Spezieller Teil.

### Abietaceae.

*Über die Siebenbürgische Resina Pini* (*von Picea vulgaris*); von A. Tschirch und M. Koch[1]). Das Resina Pini aus Siebenbürgen besteht aus freier Harzsäure, von denen eine krystallinisch ist und als *Piceapimarsäure* $C_{20}H_{30}O_2$ bezeichnet wird. Amorph sind die *Picipimarinsäure* $C_{12}H_{20}O_2$ und die isomeren $\alpha$ und $\beta$ *Picipimarolsäuren* von der Formel $C_{18}H_{28}O_2$. Ausserdem enthält das Harz ein Resen $C_{19}H_{30}O$ und ätherisches Öl sowie Spuren von Bernsteinsäure und anderer Stoffe.

*Verfälschungen der Terebinthina laricina*, welche nach L. van Itallie[2]) im Handel sehr häufig sind, erkennt man am besten an der Säure- und Verseifungszahl. Guter, unverfälschter Lärchenterpentin hat nach des Verfassers Erfahrungen eine Säurezahl von ungefähr 70 (66,08 bis 72), während die Verseifungszahl zwischen 113,5 und 119,4 gefunden wurde. Verfälschte Balsame zeigten Säurezahlen zwischen 97 und 99,5 und Verseifungszahlen zwischen 108 und 109,3. Es kommen aber auch Kunstprodukte im Handel vor, die überhaupt keine Verseifungszahl erkennen lassen, und andere, die lediglich als Gemische aus Harz und Harzöl zu betrachten sind.

*Über das Harz von Dammara orientalis* (*Manila-Copal*); von A. Tschirch und M. Koch[3]). Die Verff. untersuchten zwei Sorten von Manila-Copal, I. eine weiche, matte, und II. eine harte, glänzende. Die Resultate der Untersuchung sind folgende: I. Der Manila-Copal besteht aus freien Harzsäuren und zwar, Mancopalinsäure $C_8H_{12}O_2$ welche krystallisiert, amorpher Mancopalensäure $C_8H_{14}O_2$ und gleichfalls amorpher $\alpha$ und $\beta$ Mancopalolsäure. Ferner enthält das Harz ein Resen, Mancopaloresen $C_{20}H_{32}O$, ätherisches Öl und geringe Mengen anderer Körper, darunter einer Bernsteinsäure. Der Manila-Copal II enthält nur amorphe Harzsäuren, $\alpha$ und $\beta$ Mancopalolsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, ferner ein Resen $C_{20}H_{32}O$ und ätherisches Öl. Außerdem sind ebenfalls geringe Mengen von Bernsteinsäure und anderen Substanzen zugegen.

*Maltol in den Nadeln der Weißtanne.* Beim Röstprozeß des Malzes enthält das Kondensat der Röstdämpfe einen wohlcharakterisierten Körper, das Maltol $C_6H_6O_3$. W. Feuerstein[4]) hat nun denselben Körper in den Nadeln der Weißtanne (*Abies alba Mill.*)

1) Archiv d. Pharm. 1902, 272.
2) Pharm. Weekbl. 1902, No. 5, d. Pharm. Ztg. 1902, 179.
3) Arch. d. Pharm. 1902, 202.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1804.

aufgefunden, die es bis zu 0,5 % enthalten. Die frischen, im April und Mai gesammelten Nadeln wurden bei 30—40° getrocknet, mit der 4—5fachen Menge Wasser 24 Stunden maceriert, alsdann abgepresst und filtriert. Aus dem Filtrate wird das Maltol mit Chloroform ausgeschüttelt, eingedampft und durch 2—3malige Umkrystallisation aus wenig absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle vollkommen rein erhalten. Maltol $C_6H_6O_3$ bildet kompakte, anscheinend prismatische Krystalle, die bei 159° schmelzen. Aus verdünntem Alkohol werden dünne seidenglänzende Nadeln erhalten. Mit Jod und Natronlauge wird momentan Jodoform abgeschieden. Eisenchlorid bewirkt eine rotviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz nicht verschwindet.

### Acanthaceae.

*Peristrophe angustifolia Nees, fol. var., eine Kumarinpflanze aus Java;* von H. Molisch [1]. Verf. bemerkte an trockenen Exemplaren dieser in unseren Gewächshäusern weit verbreiteten Acanthaceae einen starken Kumarinduft, der an der lebenden Pflanze völlig fehlt. Es gelang ihm, nach der etwas modifizierten Nestlerschen Methode die charakteristischen Kumarinkrystalle zu sublimieren. Dieselben verflüchtigen sich an der Luft bereits nach mehreren Stunden. Sie lösen sich langsam in kaltem, etwas rascher in heißem Wasser, außerdem schnell in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Olivenöl, desgleichen verschwinden sie schnell in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Das erst postmortale Auftreten des Kumarins setzt Verf. nach dem Vorgange von Behrens auf Rechnung eines Ferments, ähnlich wie die Entstehung des Bittermandelöles aus dem Amygdalin unter dem Einflusse des Emulsins. Gestützt wird diese Annahme auch durch die Beobachtung, daß durch Wasser von 90° oder 95%igen Alkohol getötete Pflanzen duftlos bleiben, d. h. unter Bedingungen, durch die gewöhnliche Fermente vernichtet werden.

### Algae.

*Agar-Agar.* Dieses bekannte, Gelatine bildende Produkt hat bisher ausschliesslich bei bakteriologisehen Arbeiten Verwendung gefunden, kann jedoch nach S. P. Kramer auch in der chirurgischen Praxis wertvolle Dienste leisten. Kramer injicierte bei seinen Untersuchungen über die Behandlung von Brustwunden eine auf 40° C. erwärmte Gelatine aus 4 T. Agar-Agar und 100 T. einer physiologischen Kochsalzlösung in die Brusthöhle von Tieren und beobachtete, daß die Masse nach Verlauf von 48 Stunden ihren gelatinösen Charakter verloren hatte und in einen Klumpen verwandelt war, welcher von zahlreichen Rundzellen durchsetzt war, durch deren Tätigkeit die Masse allmählich resorbiert wird, während gleichzeitig an ihre Stelle neugebildetes Bindegewebe tritt [2].

*Die Agar-Agar liefernden Diatomeenarten* sind auch in dem

---

1) D. bot. Ges., Ber. 1901, 530. 2) E. Merck's Ber. über 1901.

Agar enthalten, und zwar fand Senft[1]) vorherrschend Cocconeis-Arten, 4 Arten Grammatophora, Arachnoïdiscus ornatus, Campyloneis Grevillei und andere.

## Amaryllidaceae.

*Über Agave rigida sisalana* veröffentlichte W. B. Marshall[2]) eine längere Studie. Die Pflanze selbst besitzt im erwachsenen Zustande einen 3—4 Fuß hohen, dicken Stengel, der an der Spitze eine Anzahl langer und breiter, derber, fleischiger Blätter trägt, die an beiden Seiten mit kurzen, scharfen Stacheln und mit einem längeren Stachel an der Spitze versehen sind. Die zahlreichen Blüten befinden sich nahe der Spitze auf den horizontalen Zweigen eines 20—30 Fuß hohen Schaftes, so daß die ganze Pflanze wie ein grosser Kandelaber mit zahlreichen Lichtern aussieht. Die Blattnerven sind in eine weisse Masse eingebettet und durchziehen wie Fäden das ganze Blatt. Sie nun sind es, die unter dem Namen Henequen als eine grobe, pflanzliche Faser von 3—5 Fuss Länge einen Haupthandelsartikel Mexikos bilden. Ihre Farbe ist hellgelb, beinahe weiß. Während sie in Mexiko unter verschiedenen Namen bekannt ist, deren gewöhnlichster aber eben Henequen ist, kennt man sie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zwar auch als Henequen, häufiger aber als Lisal oder Lisalgras, auch Sisalhanf. Letztere Namen kommen daher, daß die Faser früher von Sisal, einem Hafen an der Nordküste von Yucatan aus exportiert wurde. Bezüglich der Produktion von Henequen wird weiter angegeben, daß, wenn auch Sisal häufig wild in vielen Gegenden Mexikos und Zentralamerikas vorkommt, doch der größte Teil des Bedarfes durch hierfür eingerichtete Plantagen gedeckt wird. Erst nach fünf Jahren kann die erste Ernte, bestehend in 8 oder 10 Blättern von jeder Pflanze, abgehalten werden, doch gibt die Pflanze dann jedes Jahr ungefähr ein Dutzend Blätter, ca. 12—15 Jahre lang, worauf sie zu Grunde geht und durch eine junge ersetzt wird. Die Blätter werden nahe am Stengel abgeschnitten, die Stacheln mit einem gebogenen Messer entfernt und die Blätter in Bündeln nun nach den Faktoreien gebracht, wo sie, in schmalen Schalen mit Wasser liegend, behufs Entfernung der die Fasern umschliessenden weichen Masse maceriert werden. Nachdem schließlich die Faser bloßgelegt und isoliert ist, wird sie über Seilen hängend im Freien getrocknet und in Maschinen in geeigneter Weise weiter behandelt, bis die gebrauchsfertige Faser vorliegt.

## Amygdalaceae.

*Die Erkennung der Mandeln und verwandter Samen;* von Joh. Buchwald[3]). Wenn man bei der Unterscheidung der

1) Chem. Ztg. 1902, Rep. 76.
2) Amer. Journ. of. Pharm. 1902, vol. 74, No. 7 d. Pharm. Ztg. 1092, 728.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 545.

echten Mandeln von anderen ähnlichen Kernen davon absehen will, daß man aus ihnen das Öl abpreßt, und letzteres nach den Angaben des D. A.-B. prüft, so ergibt sich nach den Erfahrungen des Verf. zunächst ganz allgemein, daß für die Praxis das beste Unterscheidungsmittel neben der Kernform und Beschaffenheit der Samenschale immerhin der Geschmack der Samen und ihr Geruch nach dem Brühen mit heissem Wasser ist, ferner für die verschiedenen Samenarten folgendes: 1. Mandeln lassen sich am besten am Geschmack und, mit heissem Wasser begossen, am charakteristischen kräftigen Geruch erkennen. Der Geschmack ist angenehm, die bittere Mandel läßt sich essen, ohne daß ihr Geschmack widerlich bitter wäre. Die Samenschale ist fest, lederartig, innen blass gelblich braun. 2. Pfirsichkerne sind breit eiförmig, platter als Mandeln, auch kleiner als die meisten Mandeln, an den Rändern abgeschrägt, fast scharfkantig, Samenschale sehr dünn, innen bräunlich, Geschmack Anfangs etwas süßlich mit bitterem Nachgeschmack. Der Geruch nach Heißwasserbehandlung ist süßlich. 3. Pflaumenkerne sind länglich oder breit eiförmig, dickbauchig, an den Kanten abgerundet. Samenschale wie bei den Pfirsichen, Geschmack gleichfalls wie bei den Pfirsichen, aber der bittere Geschmack noch unangenehmer. Der Geruch nach dem Brühen ist süßlich, an frische Pflaumen erinnernd. 4. Aprikosenkerne sind breit herzförmig, platt, die Samenschale fest, lederartig, innen weiß glänzend. Geruch nach dem Brühen widerlich süßlich.

## Anacardiaceae.

*Die giftigen Arten der Familie Rhus: Rhus diversiloba, Rhus Toxicodendron und Rhus venenata;* von Karl Schwalbe [1]). Es ist allgemein bekannt, welche bedeutende Rolle unter den Giftpflanzen, die oben angeführten Arten der Familie Rhus spielen. Pfaff fand die giftige Substanz, das Toxikodendrol, in allen Teilen der Pflanze. Um zu sehen, welche mikroskopisch kleinsten Teile der Pflanze das Öl enthalten, hat Schwalbe mikroskopische Untersuchungen angestellt, die ergaben, daß alle Teile der Pflanze von Milhkanälen durchzogen sind, die in ihrem Safte das Gift enthalten. Auf diesen Kanälen stehen Haare, in denen sich das Toxikodendrol nachweisen lässt. Dasselbe befindet sich oft in dem Inneren der Haare in Form von kleinen, gelblichen bis gelblichbraunen Kügelchen, häufig aber hängt es auch an den Härchen als kleine unregelmäßige Klümpchen. Merkwürdig ist, daß Herbivoren von dem Gifte nicht belästigt werden, nur Karnivoren werden vergiftet.

*Hautvergiftung mit Giftsumach.* In der Sitzung der Brandenburgia, Gesellschaft für Heimatkunde der Provinz Brandenburg, machte kürzlich Friedel Mitteilungen über Vergiftungen mit Giftsumach. Karl Bolle in Berlin hat in der sogenannten Burgdorffschen Plantage des Tegeler Forstes verwilderten Giftsumach (Rhus

1) Münch. med. Wochenschr. 1902, 1616.

toxicodendron L.) ausgegraben und sich durch Berührung der Blätter und Wurzeln des auf der Erde rankenden Strauches vergiftet. Bolle hat auf seiner Insel Scharfenberg vor etwa 20 Jahren einen jetzt hochstämmigen Sumach gepflanzt und damals ebenfalls eine heftige Hautentzündung bekommen. Dieser baumartige Strauch, *Rhus Toxicodendron*, bekanntlich zur Familie der Anacardiaceae (Therebinthaceae) gehörig, ist zwar nicht so giftig wie sein Verwandter, Rhus venenata, in dessen bloßer Nähe, ohne unmittelbare Berührung der Pflanze, empfindliche Naturen schon Vergiftungserscheinungen bekommen, aber doch verhängnisvoll genug, wie das Beispiel von Bolle zeigt, dessen Kopf kürbisartig angeschwollen und wie der Hals und die Hände mit blatternartigen Pusteln bedeckt und stark gerötet war. Diese Erscheinungen haben, wie Friedel mitteilt, 3 Wochen, allmählich abschwächend, gedauert. Irgend ein Mittel hat B. nicht angewendet. Erkrankungen durch Giftsumach sind bei uns, da der Baum mit Fug gemieden wird, natürlich selten. Friedel ist aus Berlin nur noch ein Fall bekannt geworden, über den Robert Immerwahr im Dermatologischen Zentralblatt im Jahre 1900 berichtet hat. Bei einem am alten botanischen Garten beschäftigten Gärtner hatten sich infolge unvorsichtigen Hantierens mit Rhus Toxicodendron ähnliche, stark entzündliche Schwellungen der Haut des Gesichts und der Arme mit Blasen und Pustelbildung herausgestellt, welche sich in etwa 14 Tagen von selbst zurückbildeten [1]).

*Über die Analyse von Schellack;* von E. J. Parry [2]). Durch Untersuchung einer grossen Anzahl von Schellackmustern ist der Verf. zu dem Schlusse gekommen, daß der größte Teil des auf den Londoner Markt gebrachten Schellaks mit Kolophonium verfälscht ist. Diese Verfälschung hat wahrscheinlich die großen Unterschiede in den Analysenresultaten hervorgerufen, welche man in der Literatur findet. Oberdörffer hat empfohlen zum Nachweis von Kolophonium das spezifische Gewicht und die Löslichkeit des Schellacks in Petroleumäther zu bestimmen. Nach Ansicht des Verfassers lassen sich aus den hierbei gewonnenen Ergebnissen keine bestimmten Schlüsse ziehen. Genaue Anhaltspunkte geben die Bestimmungen der Jodzahl, der freien Säure und der Esterzahl. Er erhielt hierbei folgende Werte:

| | Reiner Schellack | Kolophonium |
|---|---|---|
| Jodzahl . . . . . | 4—10 | 105—120 |
| im Durchschnitt: | 6 | 110 |
| Säurezahl . . . . | 55—65 | 150—170 |
| im Durchschnitt: | 60 | 162 |
| Esterzahl . . . . | 155—175 | meist weniger als 20 |
| im Durchschnitt: | 168 | 10. |

## Anonaceae.

*Über die Kultur des Ylang-Ylang-Baumes (Cananga odorata)*

1) Apoth. Ztg. 1902, 129.
2) Nach Journ. of Soc. of Chem. Ind. 1901, 1245.

berichteten Schimmel & Co.[1]. nach englischen Quellen folgendes: Der Ylang-Ylang-Baum, der südlich von Manila allgemein verbreitet ist, wird hauptsächlich in den dichter bevölkerten Provinzen gefunden, wo er am besten gedeiht. Die Anpflanzung geschieht durch Samengewächse oder Setzlinge in Abständen von 20 Fuß, unter welchen Umständen sie sehr schnell und fast in jedem Boden wachsen. Die ersten Blüten erscheinen im dritten und achten Jahre und ein Baum trägt oft bis zu 45 kg. Die Blüte entwickelt sich zu allen Jahreszeiten, vor Allem aber vom Juli bis Dezember. Die Blütenblätter werden in primitiver Weise destilliert und die beste Qualität Öl ist wasserhell und aromatisch, während die Sekundaqualität von gelblicher Farbe ist und etwas brenzlich riecht. Etwa 35 kg Blüten geben ein Pfund englisch (= 456 g) Öl. Blühende Anpflanzungen findet man in vielen Teilen von Süd-Luzon und den Visayan-Inseln, aber die Umgegend von Manila ist auch sehr geeignet für diese Kultur. Auch Java erzeugt Ylang-Ylang-Öl in kleinen Mengen, das jedoch nicht den Marktwert des Manila-Öles hat, welches von Seifenfabrikanten und Parfümeuren bevorzugt wird.

## Apocynaceae.

Einen Vortrag über einige *Strophantus-Drogen* hielt E. Gilg[2]) in der Pharmaceutischen Gesellschaft. Er stellte zunächst fest, daß die vielfach beobachteten Substitutionen der echten Samen von Str. hispidus von Str. sarmentosus berühren. Letztere Samen sind viel kürzer und dicker, auch meist heller behaart als diejenigen von Strophantus hispidus. Mischt man jedoch größere Portionen der beiden Samen miteinander, so wird es immerhin recht schwierig, dieselben mit Sicherheit wieder zu sortieren, E. Gilg macht deshalb folgenden Vorschlag: Aus unserer Kolonie Togo ließe sich mit Leichtigkeit die gesamte Menge von Strophantus hispidus-Samen beschaffen, welche zur Herstellung von Strophantin gebraucht wird. Es wäre so gut wie ausgeschlossen, daß diese Samen verfälscht werden, da die einzige andere im Gebiete noch vorkommende Art von Strophantus nirgends kultiviert wird, nur verhältnismäßig spärlich im „Busch“ vorkommt und mühsam gesammelt werden müßte. Sollte aber doch eine schärfere Kontrole notwendig sein, so ließe sich diese ganz außerordentlich leicht in der Weise durchführen, daß nur Samen in den (geschälten) schotenartigen Früchten zum Export nach Europa gelangen. In den Früchten unterscheiden sich nämlich die beiden Arten so leicht, daß ein Sortieren mit der größten Schnelligkeit vor sich gehen könnte. Für Str. Kombe hatte Holmes vor Jahren bereits denselben Vorschlag gemacht, der auch verwirklicht wurde. Dabei zeigte sich aber, daß die Kombe-Samen noch in viel ausgedehnterem Maße der Fälschung unterliegen, wie die His-

1) Bericht v. Schimmel & Co. 1902.
2) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1902, 182 d. Pharm. Ztg. 1902, 958.

pidus-Samen. In fast keinem der nach Europa gebrachten Ballen mit ganzen Fruchtschoten fehlten Substitutionen. Nachdem sich nun die Möglichkeit ergeben hat, aus einer unserer Kolonien grosse Mengen eines ganz reinen, leicht kontrolierbaren Produktes zu beziehen, glaubt E. Gilg, daß es sich sehr empfiehlt, Strophantus hispidus wieder in den Arzneischatz einzuführen. Mit der Reinheit und der Gleichmäßigkeit der Droge dürfte dann auch die bisher noch immer vermißte Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit der Strophanthinwirkung zu erreichen sein. Ja, man darf erwarten, daß die Droge als solche in absehbarer Zeit überhaupt in den Hintergrund treten wird, nachdem es H. Thoms gelungen ist, aus den Samen einer anderen Art, Strophanthus gratus, die im gesamten Verbreitungsgebiet der Str. hispidus vorkommt, ein reines, krystallisiertes Strophanthin zu gewinnen, welches mit voller Sicherheit eine absolut präzise Dosierung gestattet und in ganz hervorragender Weise auf das Herz einwirkt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, sie lassen aber schon jetzt deutlich erkennen, dass die Strophanthinfrage in ein neues Stadium getreten ist, das vielleicht das krystallisierte Strophanthin in Kurzem das unkrystallisierte verdrängen und auch eine weitaus wichtigere Stellung im Arzneischatz einnehmen wird als dieses. Auch vom pharmakognostischen Standpunkt wäre diese Lösung sehr zu begrüßen. Denn wenn es ja auch gelungen ist, mit Hülfe des immer reichlicher aus Afrika zuströmenden Materials Mittel und Wege zu finden, um die Handelssorten der Strophanthussamen zu unterscheiden, so ist die Schwierigkeit, sie zu trennen, immer noch recht ansehnlich, und es wird immer großer Vorsicht bedürfen, um Fälschungen zu vermeiden. Diese Verhältnisse liegen nun bei Strophanthus gratus ganz anders. Es gibt nur eine einzige Art in Afrika, welche mit Strophanthus gratus wirklich verwandt ist, nämlich Strophanthus Thollonii, und die Samen dieser beiden Arten sind sich so ähnlich und ebenso nahe mit einander verwandt, daß sie zweifellos auch hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens übereinstimmen. Da die Samen von Strophanthus gratus schon leicht kenntlich sind, weil unbehaart, so dürfte die Identifizierung gar keine Schwierigkeiten bieten, was sich bekanntlich von den Samen anderer Strophanthusarten, namentlich derjenigen von Strophantus hispidus, nicht behaupten läßt. Da ferner auf Grund der pharmakologischen Prüfungen Gottliebs in Heidelberg das Strophantin aus Strophantus gratus die typische Strophanthinwirkung besitzt, so dürfte es, wie H. Thoms annimmt, wohl nur eine Frage der Zeit sein, daß Strophanthus gratus für die offizinelle Sorte erklärt wird. Denn erstens sind die Samen gut zu charakterisieren und zweitens liefern sie, wie schon gesagt, ein sehr gut krystallisierendes Strophantin von starker Wirkung. Die Grünfärbung mit Schwefelsäure, worauf bekanntlich noch immer großer Wert gelegt wird, geben allerdings weder die Samen von Strophantus gratus, noch das daraus hergestellte Strophanthin. Thoms glaubt aber, daß es nicht unüberwindbare Schwierigkeiten sein

werden, die Schwefelsäureproben aufzugeben, welcher ja doch nur der Wert einer Aushilfereaktion zuzuschreiben ist, um die zur Zeit ausschließlich offizinellen Strophanthussamen des Strophanthus Kombé von anderen Samen zu unterscheiden.

*Über die Herkunft und Güte der Strophanthussamen des Handels* schrieben Gehe & Co.[1]): „Von braunen Strophanthussamen sind die europäischen Lager geräumt. Da seit Jahren keine nennenswerte Zufuhren eintrafen, so fehlt der Artikel jetzt gänzlich, und es ist nicht abzusehen, wann er wieder beschaffbar sein wird. Auch von dem grünen Kombésamen wird die Auswahl immer beschränkter, und die Forderungen gehen immer höher. Dabei erfüllt das Meiste nicht die vom Deutschen Arzneibuche gegegebene Vorschrift, daß das Endosperm sich beim Befeuchten des Querschnittes mit Schwefelsäure kräftig blaugrün färbe, sondern gibt nur eine kaum merkliche blaßgrüne Färbung, die bald in Rot übergeht."

E. M. Holmes[2]) machte die Beobachtung, daß *die Farbenreaktion mit Schwefelsäure bei Strophanthussamen* nur dann mit Sicherheit eintritt, wenn die Schwefelsäure mindestens 80 %ig ist; bei Anwendung schwächerer Säure, selbst bis 60 und 70 %iger, konnte er nach 5 Minuten noch keine Grünfärbung beobachten, während die mit 80 %iger Säure nach Verlauf von noch nicht einer Minute wahrzunehmen war. Er bemerkt im übrigen, daß es leichter ist, reines unverfälschtes Rosenöl zu bekommen, als in den Besitz von Strophanthus Kombé zu gelangen, der nicht mit anderen Arten vermischt ist. Die Verschiedenheit in der Wirkung haben die Strophanthuspräparate in Mißkredit gebracht. Der im Handel als „Mandala Brand" befindliche und mit den Buchstaben A. L. C. L. bezeichnete Samen kommt in den Hülsen auf den Markt, welche etwa ein Drittel ihres Gewichtes Samen liefern. Derselbe soll dreimal wirksamer als der gewöhnliche gemischte Strophanthussamen sein.

*Untersuchungen über die Strophanthusarten*; von Vincent Payrau[3]). Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der historischen Seite, der zweite Abschnitt ist der Morphologie gewidmet, der dritte bringt Vergleichungen unter den verschiedenen Arten; weiterhin werden Verfälschungen besprochen. Die anatomische Struktur von Strophanthus deckt sich gut mit derjenigen anderer Apocynaceen. Von Interesse ist die vorgeschlagene Einteilung, welche von den kahlen bezw. behaarten Samen ausgeht. *Strophanthus Sourabaya* nähert sich dem *Str. divaricatus* und vielleicht noch in höherem Grade dem *Str. caudatus.*

Das Vorkommen von *Strophanthin, Cholin und Trigonellin in der Wurzel von Strophanthus hispidus* wurde von W. Karsten[4]) festgestellt. Die Wurzeln von Strophanthus hispidus DC. sind über

---

1) Handelsber. von Gehe & Co. 2) Pharm. Journ. 1902, 254.
3) Botan. Centralbl. 1901, 420.
4) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, S. 241.

meterlang, 2—3 cm dick, dickfleischig, hin und wieder gabelförmig geteilt und in Abständen von 1—4 cm einseitig oder vollständig wurstförmig eingeschnürt. Ein Querschnitt der von einer dicken hellbraunen Korklage bedeckten weißlich-grauen Rinde, die einen scharfen unangenehmen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack hat, nimmt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bedeckt vorübergehend eine blaugrüne Färbung an, die sich später in Braun umwandelt. Der zentrale Holzkörper, der höchstens die Hälfte des Querschnittdurchmessers einnimmt, gibt dagegen keine Strophanthinreaktion mit Schwefelsäure. Zur Gewinnung des Strophanthins, Cholins und Trigonellins diente die von dem Holzkörper befreite, zerkleinerte Rinde. Die Ausbeute an Strophanthin betrug etwa 0,6—0,7 ‰, Trigonellin und Cholin wurden in größeren Mengen (etwa 1 ‰) aufgefunden.

*Über das Acocantherin.* Ein Beitrag zur Kenntnis der afrikanischen Pfeilgifte. Von Edwin S. Faust[1]). Verf. hatte Gelegenheit, eine Quantität Shashi-Pfeilgift nebst getrockneten Teilen der Pflanze, aus der die Eingeborenen angeblich das Gift bereiten, zu untersuchen. Die Pflanze erwies sich nach A. Engler als *Acocanthera abyssinica* (Höchst) K. Sch. Das Gift war in Wasser bis auf Verunreinigungen löslich. Die Lösung wurde mit Bleiessig und Ammoniak versetzt, filtriert, das Filtrat durch Kohlensäure entbleit, bei 40° eingeengt und Ammoniumsulfat bis zur Sättigung hinzugesetzt. Es schied sich eine dunkelrote amorphe Masse ab. Diese löste sich leicht in 96 %igem Alkohol und wurde so von dem beigemengten Ammoniumsulfat getrennt. Nach weiterer Reinigung mit Bleiessig und Ätzbaryt wurde eine rotgelbe alkoholisch-wässerige Lösung erhalten. Auf Zusatz von Äther fällt die wirksame Substanz, die Verfasser Acocantherin nennt, in hellgelb gefärbten, groben Flocken aus, die nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur fest werden und sich dann pulverisieren lassen. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Petroläther und Essigäther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Aus der wässerigen Lösung fällt Aceton dieselbe in Form von schwach gelb gefärbten Flocken. Mit Mineralsäuren wird die Substanz gespalten, der erhaltene, Kupfer reduzierende Körper ist Rhamnose, wie die Schmelzpunktbestimmung des Osazons (180°) ergab. Der mit der Rhamnose zu einem Glykosid verbundene Paarling scheidet sich beim Erwärmen der wässerigen, saueren Lösung auf dem Wasserbade in Form von strukturlosen Lamellen oder Häutchen ab und löst sich leicht in Alkohol von 96 %, in Chloroform, sowie in Essigsäureanhydrid. Versuche, die wirksame Substanz aus ihrer Lösung in frisch bereitetem absolutem Alkohol durch Zusatz von über Natrium frisch destilliertem Äther krystallinisch auszufällen, blieben erfolglos. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{32}H_{50}O_{12}$. — Auch dieses Pfeilgift wirkt nach Art der Stoffe der Digitalis-

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1902, B. 48, 272.

gruppe. Eine geringe Menge des wässerigen Auszuges der Stengel der Pflanze war noch giftig, nicht aber ein wässeriger Auszug von 6 getrockneten Blättern.

*Über die ostafrikanischen Landolphia-Arten* berichtete W. Busse[1]), dass die bisher nur in Westafrika gefundenen Landolphia scandens F. Didr. var. genuina Hall. f. und L. ovariensis Pal. Beauv. jetzt auch für Ostafrika festgestellt worden sind; erstere wurde in Usaramo, letztere im Kondeland gesammelt. Im südlichen Deutschostafrika scheint L. parvifolia K. Sch. die am weitesten verbreitete Art zu sein, eine Pflanze, die mit geringwertigem Sandboden vorlieb nimmt und des Schattens nicht bedarf. L. dondeensis Busse, ebenfalls eine sehr anspruchslose Art, ist außerhalb des Dondelandes noch nicht mit Sicherheit festgestellt, bildet aber dort ausgedehnte Bestände. L. scandens F. Didr. var. rotundifolia Hall. f. bevorzugt das Küstengebiet; sie ist die einzige ostafrikanische Form, welche unmittelbar am Meeresstrande gedeiht. Als neue wertvolle Kautschukpflanzen hat Busse L. dondeensis und L. Stolzii beschrieben; ferner gelten bei den Eingeborenen die Varietäten genuina Hall. f. und Tubeufii Busse von L. scandens als Kautschuklieferanten.

*Über die kautschukliefernden Landolphieen am französischen Kongo;* von A. Chevalier[2]). Die Graslianen der Gattung Landolphia sind die Lieferanten des sog. Wurzelkautschuks. Verf. hat drei Spezies dieser Graslianen auf der Hochebene von Brazzaville gefunden, und zwar: *Carpodinus lanceolatus* K. Schum. mit den zwei Variationen angustifolia und latifolia, *Landolphia Tholloni,* später *Chitandra gracilis* genannt, und *Landolphia humilis* R. Schlechter mit der Variation umbrosa. Die beiden letztgenannten Pflanzen sind wahrscheinlich mit *L. Heudelottii* bezw. *L. ovariensis* von Hallier identisch. Die erstgenannte Art Carpodinus lanceolatus gilt irrtümlich für eine kautschukliefernde Pflanze; der Milchsaft der Wurzeln liefert nur Harz. Von den beiden anderen Arten, Landolphia Tholloni und Landolphia humilis, ist die erstere die kautschukreichste, jedoch ist der Kautschuk ausschließlich in den unterirdischen Teilen der beiden Pflanzen enthalten.

*Über das Iboga, seine excitierenden Eigenschaften, seine Zusammensetzung und über das in ihm enthaltene neue Alkaloïd, das Ibogaïn;* von J. Dybowski und Ed. Landrin[3]). Den früheren Mitteilungen ist noch folgendes hinzuzufügen. Die Iboga-Pflanze, Tabernanthe Iboga, enthält 2 Alkaloïde, ein amorphes, über das die Verfasser später berichten werden und ein krystallinisches, das Ibogaïn. Letzteres findet sich besonders reichlich in den Wurzeln der Pflanze, 6—10 g pro Kilogramm. Die beiden Alkaloïde werden durch Alkohol getrennt, in dem das amorphe leichter löslich ist, als das krystallinische. — Das Iboïgan $C_{52}H_{66}N_6O_2$ krystallisiert

1) Engl. bot. Jahrb. 32, Heft 1; d. Pharm. Ztg. 1902.
2) C. r. d. l'Acad. des sciences; d. Chem. Centralbl. 1902, II, 18.
3) Compt. rend. 133, 748.

in langen, durchscheinenden, orthorhombischen, schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 152 °. Es besitzt (in 2 %iger alkoholischer Lösung) das spezifische Drehungsvermögen $\alpha(D) = 48,32°$, schmeckt zusammenziehend bitter, ähnlich wie Kokaïn, oxydiert sich an der Luft leicht unter Braunfärbung und wird aus seinen Salzlösungen durch Meyers Reagens, Tannin, Sublimat und Phosphorantimonsäure weiß, durch Jodjodkalium braunrot und durch Kaliumwismutjodid goldgelb gefällt.

*Über das Ibogin, das wirksame Prinzip einer am Kongo einheimischen Pflanze aus der Gattung Tabernaemontana;* von A. Haller und Ed. Heckel[1]). Der Inhalt der Publikation deckt sich im großen und ganzen mit der obigen Mitteilung von Dybowski und Landrin. Während Dybowski und Landrin dem Ibogaïn die Formel $C_{52}H_{66}N_6O_2$ geben, schreiben die Verfasser dem Ibogin die Zusammensetzung $C_{26}H_{32}O_2N_2$ zu. Auch im spezifischen Drehungsvermögen besteht ein Unterschied in den Angaben; die ersteren geben —48,32, die letzteren —12,88 ° (0,4851 g gelöst in 25 ccm Benzol) an. — Da das Ibogin auf Fehlingsche Lösung selbst nach halbstündigem Kochen mit verdünnter $H_2SO_4$ ohne Einfluß ist, so liegt in dieser Verbindung kein Glukosid vor, sie besitzt vielmehr alle Eigenschaften eines Alkaloïds. — Ibogin findet sich ausser in der Wurzelrinde auch in der Stammrinde und den Blättern. Die Stammrinde enthält außerdem eine in Äther schwerlösliche Verbindung, die in feinen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 206—207 ° krystallisiert.

### Araliaceae.

Die Wurzel von *Aralia repens* Maxim., welche in Japan *Chikusetsu Ninjin* genannt wird, wurde von E. Inouye[2]) beschrieben.

### Asclepiadaceae.

*Über das wirksame Prinzip aus den Samen der Dregea rubicunda;* von W. Karsten[3]). Die untersuchten Samen und Fruchtschalen von Dregea rubicunda entstammten zahlreichen Früchten, die von W. Busse in Ugogo gesammelt worden waren. Die Samen sind 12—17 mm lang, 10—12 mm breit und 1 mm dick, mandelförmig, glatt, grünlichbraun oder grünlichgrau, stets mit ausgesprochenem grünlichen Farbenton. In ihrem Äußeren weichen sie also erheblich von den Strophanthussamen ab. Sie schmecken zuerst mild ölig, aber alsbald bitter und zugleich ekelhaft. Ein Querschnitt des Samens, mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, wird rotbraun, später braun. Es gelang aus den Samen 2,5 % eines leicht grünlich gelben, stickstofffreien, amorphen Glykosides zu isolieren, das in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther schwer, in Petroleumäther unlöslich ist. Der

---

1) Compt. rend 133, 850. 2) Ber. d. Japan. pharm. Ges. 1902, 326.
3) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, 245.

Geschmack des Glykosides ist anfangs brennend, dann bitter, zuletzt ekelhaft. Es reagiert neutral, ist hygroskopisch, absorbiert ohne zu zerfliessen sehr leicht Feuchtigkeit und färbt sich an der Luft zitronengelb. Der wasserhaltige Körper schmilzt schon bei 85°, der wasserfreie im Mittel bei 107°. Fehlingsche Lösung wird durch das Glykosid nicht reduziert. Die Elementaranalyse ergab Zahlen für die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{38}H_{58}O_{19}$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 60° wird das Glykosid gespalten. Alle Untersuchungen sprechen dafür, daß das aus Dregea rubicunda isolierte Glykosid und das Strophanthin sowohl chemisch wie toxisch verschiedene Verbindungen sind. In den Fruchtschalen von Dregea rubicunda sind nur minimale Mengen von Basen enthalten, Trigonellin ist darin nicht vorhanden.

Ed. Heckel[1]) machte Mitteilungen über die in Madagaskar gegen Syphilis u. s. w. benutzte *Menabea*, eine Asclepiadee. Dieselbe wurde auch von A. Model[2]) unter der Überschrift „Medizinisch-botanische Streifzüge" als *Menabea venenata* Baill. besprochen.

## Berberidaceae.

*Die Eigenschaften des Podophyllins* haben H. Gordin und G. Merrel[3]) von neuem festgestellt und dabei folgende, die Angaben des D. A.-B. IV zum Teil ergänzende bezw. berichtigende Tatsachen festgestellt: Reines Podophyllin soll in etwa 2 T. seines Gewichts kalten Alkohols vollkommen löslich sein und etwa 64 % Ätherlösliches, sowie etwa 74 % Chloroformlösliches enthalten. Ferner soll es etwa 22 % rohes Pikropodophyllin enthalten. Jedenfalls halten es die Verfasser in Anbetracht der leichten Verfälschbarkeit des Podophyllins für notwendig, daß dessen Löslichkeitsverhältnisse in den Pharmakopöen genauer angegeben werden, als bisher.

## Borraginaceae.

Ein von Körner aus der Wurzel von *Cynoglossum officinale* isoliertes flüssiges Alkaloïd oder Alkaloïdgemenge nennt P. Siedler[4]) *Cynoglossin* Riedel zum Unterschiede von verschiedenen anderen Cynoglossinen früherer Autoren. Dasselbe bildet eine dicke, anfänglich wasserhelle, später dunkel werdende Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und ausgeprägt narkotischem, sehr pelletierinähnlichem Geruch. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und ist in allen Verhältnissen mit Äther, Alkohol und Chloroform mischbar. Mit Mineralsäuren gibt es Salze, mit den Alkaloïdreagenzien schon in sehr verdünnten Lösungen Niederschläge. Versuche von Kobert zeigten, daß dem Mittel die ihm mehrfach abgestrittene Kurarewirkung doch zukommt. Es ist jedoch nur schwach wirksam.

---

1) Rép. de Pharm. 1902, 483. 2) Münch. med. Wochenschr. 1902, 1303. 3) Amer. Pharm. Assoc.; Pharm. Journ. 1902, 1683; d. Pharm. Ztg. 1902, 884. 4) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 64.

*Über die Rotpigmente der Alkannawurzel;* von A. Gawalowski[1]). Bei Versuchen über Rotfärbung von Petroleum und Fettglyzeriden fand Verf., daß Radix Anchusae tinctoriae im wesentlichen zwei rote Farbstoffe enthält, deren einer durch Alkalien blau, der andere grün wird. Der erstere ist in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzin und Benzol, der zweite dagegen nur in den drei letztgenannten Kohlenwasserstoffen löslich. Verf. schlägt vor, den Alkali grün färbenden Anteil als Anchusasäure, den blau färbenden als Alkannasäure zu bezeichnen. Beide Säuren gaben mit Metallen charakteristisch gefärbte Salze, von denen die Alkalisalze als Indikatoren sehr empfehlenswert sind. Die Alkannasäure geht bei Gegenwart von Alkohol in Anchusasäure über.

### Büttneriaceae.

*Untersuchung der Blätter von Theobroma Cacao und Sterculia Cola auf darin enthaltene Xanthinbasen;* von J. Decker[2]). Die untersuchten Kakaoblätter waren in Buitenzorg unmittelbar nach der Einsammlung über Calciumoxyd getrocknet. Es lagen 150 g sehr junge, 110 g mittelalte und 180 g alte Blätter vor. Die alten Blätter enthielten nur eine Spur Theobromin, die mittelalten 0,29 %, die jungen 0,55 %. Bei den Kolablättern war das Ergebnis ein gleiches. Aus den alten Blättern konnte kein Koffeïn erhalten werden, die jungen Blätter enthielten 0,049 % Koffeïn und 0,101 % Theobromin.

*Succus Olutkombol* ist der klebrige Saft der Rinde von *Abroma angustifolium.* Derselbe wird nach B. M. Sircar in Vorderindien mit grossem Erfolge als Emmenagogum angewandt[3]).

### Burseraceae.

*Über Elemi*; von A. Tschirch und J. Cremer[4]).

### Caesalpiniaceae.

Vorläufige Mitteilung über die *Bubimbi-Rinde aus Kamerun;* von C. Hartwich. Verf. erhielt von E. H. Worlée in Hamburg eine Probe einer Rinde, welche durch einen außerordentlich starken Geruch auffiel. Der Geruch erinnerte an Asa foetida und Knoblauch. Die Stammpflanze der Rinde ist zweifellos *Scorodophloeus Zenkeri,* welche von Harms als neue Art beschrieben wurde. Der starke Geruch der Rinde veranlasste den Verf. dieselbe auf ätherische Öle zu untersuchen. Er erhielt durch Destillation der gepulverten Rinde 0,107 % ätherisches Öl von bräunlicher Farbe und höchst unangenehmen Geruch. Das Öl erstarrte nach kurzer Zeit in Form feiner Nädelchen, es enthielt Schwefel aber keinen Stickstoff. Das Vorkommen eines schwefelhaltigen ätherischen Öles in der Rinde von Scorodophloeus Zenkeri ist insofern interessant, als diese Pflanze

---

1) Ztschr. d. Allg. österr. A.-V. 1902, 1001.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 569.
3) E. Mercks Bericht über 1901. 4) Archiv d. Pharm. 1902, 293.

zu den Leguminosen gehört, bei welchen schwefelhaltige Öle bislang nicht beobachtet wurden, während dieselben wie Verf. an einer kurzen Übersicht zeigt, im Pflanzenreiche sonst ziemlich verbreitet sind [1]).

E. Holmes [2]) untersuchte eine aus Ostafrika stammende Wurzel, die im Dekokt als Heilmittel gegen Schwarzwasserfieber Anwendung findet. Dieselbe stammt von *Cassia abbreviata Olir.* ab. Worauf die angebliche antibakterielle Wirkung der Wurzel zurückzuführen ist, bedarf noch der Untersuchung.

*Bohrlöcher in Cassia Fistula.* In der Frucht der Röhrenkassia (Cassia Fistula L.) können häufig Bohrlöcher beobachtet werden. R. Klos [3]) vermochte nun milchweiße Maden mit glänzend schwarzem Kopf als die Erreger derselben festzustellen. Aus diesen Maden kamen nach deren Verpuppung im Laufe des Sommers Falter heraus, welche der Gestalt und dem Ansehen nach unserer einheimischen Wachsmotte (Galleria Melonella L.) ähnelten, die in den Waben der Bienen oft Schaden anrichtet. Bei der Bestimmung dieser Falter ergab sich jedoch, daß eine in Indien, Ägypten und Syrien einheimische Kleinschmetterlingsart, Trachylepedia Fructicassiella Rag, in Röhrenkassien sich aufgehalten hatten. Interessant ist somit, wie weit derartige Tierchen wandern können, und daß auch derartige Fremdlinge in anderen Ländern unter geeigneten Verhältnissen heimisch zu werden vermögen.

Eine Beschreibung und Abbildung der Hülsen und Früchte von *Cassia beareana n. sp*, welche von den Eingeborenen im tropischen Afrika gegen Schwarzwasserfieber Anwendung findet, lieferte E. M. Holmes [4]).

*Über die Zusammensetzung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes (Gleditschia triacanthos L);* von Maurice Goret [5]). Die im Laboratorium von Bourquelet vom Verf. ausgeführte Untersuchung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes hat ergeben, daß das Reservekohlehydrat dieser Samen, wie jenes der Samen der Röhrenkassie und des Johannisbrotbaumes ein Mannogalaktan oder ein Gemisch von Mannan und Galaktan ist.

## Cannabineae.

*Über Cannabis indica* veröffentlicht C. R. Marshall [6]) einen erwähnenswerten Bericht, aus dem hervorzuheben ist, daß der Autor in Übereinstimmung mit Maben der Ansicht ist, daß der wirksame Bestandteil der Droge in einer harzartigen Substanz derselben zu suchen sei. Dieselbe wird als ein nicht krystallinischer Körper beschrieben, der unlöslich in Wasser, bis zu einem gewissen Grade löslich sei in Alkalien und in organischen Lösungsmitteln. Er ist kein Alkaloïd, was um so bemerkenswerter ist, da viele

1) Apoth.-Ztg. 1902, 339. 2) Pharm. Journ. 1901, 616.
3) Pharm. Post 1902, 161; d. Pharm. Centralh. 1902, 270.
4) Pharm. Journ. 1902, 42. 5) Compt. rend. 131, 60.
6) Pharm. Journ. 1902, 3. Mai; d. Pharm. Ztg. 1902, 510.

Autoren (Preobraschensky, Hay, Hooper u. a.) Alkaloïde gefunden haben, die jedoch nicht die Wirksamkeit des indischen Hanfes besaßen. Dagegen wurde bei den neuesten Untersuchungen von Wood, Spivey und Easterfield durch Destillation des ätherischen Hanfextraktes ein durchscheinendes, braunes Harz isoliert, das sie Cannabinol nannten und das, die charakteristische Wirkung der Droge besitzend, in Dosen noch von 1½ Grains eine deutliche Intoxikation hervorbrachte. Auch die Erscheinung, daß Cannabis indica mit dem Alter an Wirksamkeit verliert, kann mit den Eigenschaften des Cannabinols in Zusammenhang gebracht werden; dieses verändert nämlich in Berührung mit der Luft seine Farbe, indem es dunkler wird, und Versuche, mit diesem nachgedunkelten Cannabinol angestellt, zeigten, daß auch die Wirksamkeit desselben bedeutend herabgemindert war. Auch John Humphrey[1]) stellte fest, daß ein besonderes, d. h. bezüglich seiner Wirksamkeit auffallendes Alkaloïd im indischen Hanf nicht gefunden werden konnte, dagegen isolierte er Cholin und eine kleine Menge eines ätherischen Öles, sowie eine harzige Masse, die hauptsächlich aus dem schon im vorhergehenden Artikel erwähnten Cannabinol bestand. Auch von Humphrey wurde die leichte Oxydationsfähigkeit des Cannabinols und die damit verbundene allmähliche Unwirksamkeit desselben beobachtet.

Die Mitteilungen Marshalls über *Cannabis indica* wurde von Hamilton[2]) nach mancher Richtung ergänzt. Nach dessen Meinung ist die Droge ganz allgemein kaum als giftig zu bezeichnen, da das Extrakt derselben bei Tierversuchen nur in einzelnen Fällen als Gift wirkte. Verf. entzog der Droge ein Öl, welches sich als physiologisch inaktiv erwies, worauf Verf. die Ansicht gründen zu dürfen glaubt, daß auch das Cannabinol als das aktive Prinzip der Cannabis indica nicht bezeichnet werden dürfe, entgegen dem Befunde anderer Forscher, nach welchem das als Kannabinol bezeichnete rote Öl ausgesprochene toxische Kannabiswirkung hervorbringen soll. Das gereinigte Präparat zeigte sich als unwirksam. Mit Bezugnahme auf die große Verschiedenheit der Handelswaare von Cannabis indica machte Holmes einige wichtige Mitteilungen über das Sammeln und Aufbewahren der Droge. Seiner Meinung nach ist es das ätherische Öl der frischen Pflanze, welches die bekannten Haschischwirkungen hervorbringt, während der narkotische Effekt der Droge auf einem in Petroleumäther löslichen Inhaltstoff beruht, welcher bei längerem Lagern sich zu einem inaktiven harzartigen Stoff verwandelt. Das deckt sich auch einigermaßen mit den Beobachtungen Marshalls, nach denen die Wirksamkeit des rohen Cannabinols in dem Maße nachläßt, als dies dem Einflusse der Luft ausgesetzt wurde und verharzte.

*Gewinnung der Hanffaser durch natürliche Röstmethoden;* von

---

1) Pharm. Journ. 1902, 3. Mai.
2) The British Pharm. Conference; Pharm. Ztg. 1902, 665.

Behrens[1]). Verf. beschreibt die Mikroorganismen auf deren Tätigkeit die Wirkung des Röstens des Hanfes zurückzuführen ist.

## Cannaceae.

*Die Gewinnung von Arrow-Root* aus den Wurzelstöcken der Gattung Maranta beschreibt E. Leuscher[2]). Die Pflanze wird in den Tropen wie die Kartoffel angebaut. Sie braucht ein Jahr, um reif zu werden. Nach dieser Zeit sammelt man die Wurzelstöcke, reinigt sie gut und schält sie. Auf das Schälen muß besondere Sorgfalt verwendet werden, da die Schale einen harzigen, sehr bitter schmeckenden Stoff enthält, dessen Natur noch nicht bekannt ist. Nach dem Schälen wäscht man die Wurzelstöcke nochmals und reibt sie dann entweder schnell oder preßt sie zwischen starken Walzen zu einem feinen Brei. Letzterer fällt in unter den Walzen stehende fein durchlöcherte Zylinder. Unter fortwährendem Zufließen frischen reinen Wassers erhält man den Brei durch fleißiges Umrühren in Bewegung. Hierdurch wird die Stärke ausgewaschen, es fließt eine milchartige Flüssigkeit aus dem Zylinder. Diese leitet man in Röhren nach einem zementierten, ähnlich einem grossen Dekantiertopf konstruierten Bassin. Vorher koliert man jedoch die Flüssigkeit durch ein feinmaschiges Gewebe, meist Mousselin, ab. Nach dem Absitzen wird das Wasser abgelassen. Auf den Bermudas bringt man die noch mehrmals mit reinem Wasser gewaschene feuchte Stärke in Kupferpfannen, mit feiner Gaze bedeckt, an die Sonne und läßt dort trocknen. In Jamaika benutzt man hölzerne, mit Gaze oder Leinwand bedeckte Horden oder Bretter, bringt darauf die Stärke, bedeckt mit Gaze und trocknet ebenfalls an der Sonne. — Eine Durchschnittsanalyse von mehreren in Jamaika geernteten Wurzelstöcken ergab folgendes: Wasser 63,42 %, Stärke 27,84 %, Dextrin und Zucker 2,08 %, Rohfaser 3,94 %, Ätherextrakt 0,19 %, Eiweiß 1,64 % und Asche 0,89 %. Die Asche enthält hauptsächlich Phosphorsäure und kohlensaures Kalium. Aus dem rohen Brei, der fertigen Stärke und dem Ätherextrakt läßt sich mit Wasserdampf ein flüchtiges Öl abdestillieren. Ein gleiches gelingt auch bei Kannastärke.

## Caprifoliaceae.

*Über das fette Öl von Sambucus racemosa;* von J. Zellner[3]). Die reifen Beeren von Sambucus racemosa L. enthalten in ihrem Fruchtfleische ein fettes Öl, welches zuweilen als Volksheilmittel Anwendung findet. Dasselbe enthält nach den Untersuchungen des Verf. etwa 79 % flüssige Fettsäuren, hauptsächlich Ölsäure und Linolsäure, sowie 21 % feste Fettsäuren, unter denen neben Palmitinsäure noch Arachinsäure nachgewiesen wurde.

---

1) Centralbl. f. Bakteriol. u. Paras. Kunde 1902, II. Abt., Bd. VIII.
2) Ztschr. f. öff. Chem. 1902, 23. 3) Chem.-Ztg. 1902, 706.

## Caryophyllaceae.

*Über das Saponin der Lychnis Flos Cuculi;* von P. Süß[1]). In der Literatur wird nur die Wurzel von Lychnis Flos Cuculi als saponinhaltig erwähnt. Zur Gewinnung des Saponins aus der Kukuksblume wurden 300 g frisches, blühendes Kraut zweimal mit je 1,5 l 96 Vol.-%igem Weingeist im Wasserbade digeriert, die heiß filtrierte Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit 0,5 l Äther versetzt, der entstandene Niederschlag nach zweitägigem Stehen gesammelt, mit Äther ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und in 300 ccm Äther-Weingeist unter Umschwenken und Abkühlen eingetragen. Der wieder gesammelte und mit Äther ausgewaschene Niederschlag war amorph, nach dem Trocknen und Zerreiben von gelblichweißem Aussehen. Dieses Pulver (0,6 g bezw. 0,2 % des frischen Krautes) war das gesuchte Saponin. Der Verfasser bezeichnet dasselbe als „Lychnidin". Es zeigte die allgemeinen Eigenschaften der Saponine: starkes Schäumen in wässeriger Lösung, kratzender Geschmack; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war bräunlichgelb gefärbt und würde allmählich kirschrot, zuletzt violett, durch Barytwasser und Bleiessig wurde es gefällt, auf die Nasenschleimhaut übte es die den Saponinen eigentümliche Reizwirkung aus. Silberlösung und Fehlingsche Lösung wurden durch das Saponin beim Kochen wenig reduziert, stärker nach heißer Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, entsprechend der glykosidischen Natur der Saponine. In Wasser löste es sich leicht und klar mit gelblicher Farbe. Die Lösung reagierte neutral. Sie trocknete über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen Haut ein. Weitere Versuche mußten wegen Mangels an Material unterbleiben. Das aus dem getrockneten Lychniskraute gewonnene Lychnidin war stark verunreinigt, zeigte aber Saponinreaktionen. Die Prüfung der physiologischen Wirkung, ausgeführt von Curt Wolf, ergab beim Tier — namentlich bei der inneren Darreichung — ein anderes Resultat als beim Menschen. (Hierzu existieren bereits Analoga.) Als Ergebnis der physiologischen Versuche steht fest, daß die Lychnidinwirkung besteht: in örtlicher Entzündung, Erregung von akuter Nephritis und — bei länger andauerndem Gebrauche von niedrigen Dosen — Neigung zur Gerinnselbildung im Blute, ähnlich wie beim Cyclamin.

*Saponarin,* ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glykosid wurde von G. Barger[2]) aus *Saponaria officinalis* isoliert. Getrocknete Blätter der letzteren wurden mit Wasser gekocht, der Auszug filtriert, eingeengt, mit Essigsäure angesäuert und dann einige Tage sich selbst überlassen. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Auflösen in Natriumkarbonat und Fällen mit Essigsäure gereinigt und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Das Saponarin bildet dann kleine im polarisierten Lichte doppeltbrechende Nädelchen, in heißem Wasser schwer löslich, ebenso in heißem Alkohol, fast

1) Vortrag, Naturforscherversammlung Karlsbad, Apoth.-Ztg. 1902, 687.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 1296.

unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zu einer gelben Lösung mit bläulicher Fluorescenz. In Kali- und Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser, Natriumkarbonatlösung ist es mit intensiv goldgelber Farbe leicht löslich. Das Saponarin besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, seine Formel ist noch nicht festgestellt. Durch Jodjodkaliumlösung wird die wässerige Lösung intensiv blau gefärbt. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird es gespalten. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich eine gelbe Substanz abscheidet, die ähnliche Reaktionen zeigt, wie das Saponarin, aber durch Jod nicht gebläut wird. Die Flüssigkeit enthält als zweites Produkt der Hydrolyse einen Zucker.

## Combretaceae.

*Die Kinkeliba, eine westafrikanische Medizinalpflanze* beschrieben E. Perrot und G. Lefèvre[1]). Die Abkochung der Blätter dieser Pflanze wird im Sudan von den Eingeborenen vielfach als Heilmittel angewendet. Sie gilt als Spezifikum gegen Gallenfieber, von dem die Europäer in den Tropen häufig befallen werden. Die Pflanze, *Combretum micranthum* Don. (synon. *C. parviflorum* Reich, *C. altum* D C.), ist ein 2–4 m hoher Strauch oder Baum, je nach den biologischen Verhältnissen des Bodens, auf dem sie wächst. Die Verff. halten in Rücksicht auf den therapeutischen Wert, welcher anscheinend der Pflanze nicht abzusprechen ist, eine chemische und physiologische Prüfung derselben für sehr wünschenswert

## Compositae.

*Flores Arnicae.* Eine im Handel mehrfach angepriesene besonders gereinigte Sorte „sine calycibus“ erwies sich nach Gehe & Co. bei näherer Prüfung als streng genommen den Vorschriften des deutschen Arzneibuches nicht entsprechend, da der blaßgelbliche Pappus daraus entfernt war. Im Arzneibuche wird jedoch dieser Pappus eingehend beschrieben, so daß anzunehmen ist, daß die Blüte ihn auch enthalten soll[2]).

Die Wurzel von *Echinasia angustifolia N.O.*, zur Familie der Kompositen gehörig, wird in Nordamerika[3]) gegen Schlangenbisse angewandt. Sie gilt auch als Antiseptikum und Aphrodisiakum und soll ein Heilmittel gegen Malaria und typhöse Fieber sein.

Über eine *süßstoffenthaltende Pflanze* in Paraguay wurde von Bertoni[4]) berichtet. Die Pflanze erhielt den Namen *Eupatorium Rebaudianum*. Der Geschmack der Pflanze soll den Zucker an Süßigkeit bedeutend übertreffen. Über die Art des Süßstoffes, welcher durch Hefe nicht vergährbar ist, ist bislang nichts näheres bekannt.

*Über eine neue Arzneipflanze mit fieberwidriger Wirkung* be-

1) L'Union pharm. 1902. 464. 2) Handelsbericht v. Gehe & Co., April, 1902. 3) Pharm. Journ. 1902. 5. 4) Pharm. Ztg. 1902, 108.

richtete E. Heckel[1]). Der Pflanze, die unter der Bezeichnung „Chuquirua“ in Peru und Ecuador bekannt ist, gab Heckel den Namen *Lychnophora Van Ischoti* Heckel. Sie wächst in einer Höhe von 3500—4000 m und ist ungefähr 60—80 cm hoch. Auf einem dünnen Stengel erheben sich zahlreiche Zweige mit vielen, rotgelben Blüten. Die ganze Pflanze wird von den Eingeborenen gegen Fieber angewendet. Da diese Lychnophora nicht nur als neue Arzneipflanze, sondern auch als eine bisher unbekannte Art der Gattung Lychnophora (Fam. Vernonicaceae) anzusehen ist, so dürfte eine etwas eingehendere Beschreibung derselben am Platze sein. Auch vom pflanzengeographischen Standpunkt aus ist es interessant, daß nur ein einzelner Repräsentant einer Familie, die hauptsächlich in Brasilien heimisch ist, in Peru und Ecuador, und noch dazu in solcher Höhe, zu finden ist. Wie schon erwähnt, ist die Staude 60—80 cm hoch und trägt auf beinahe vertikalen Zweigen zahlreiche, zerstreut sitzende, ovallanzettliche Blätter, welche oben scharf zugespitzt sind. In trocknem Zustande sehr zerbrechlich, sind sie ca. 1 cm lang und an der Basis ca. 4 mm breit. Getrocknet lassen sie an der Oberfläche eine sehr deutliche, gleichmäßige, in der Länge verlaufende, stark hervortretende Nervatur erkennen, die aber auf der Unterseite mehr verschwindet. Diese Blätter, ebenfalls aufrecht stehend, verdecken durch ihre große Anzahl fast vollständig den Stengel und gehen allmählich an den Ausläufern der blütentragenden Zweige in Schuppen über. Das Holz ist sehr hart und die schwärzliche Rinde zeigt an den von Blättern entblößten Teilen der Rinde stark hervortretende Blattnarben. Rinde und Blätter haben einen außerordentlich bitteren, dem Chinin ähnlichen Geschmack, während das Holz vollkommen frei von diesem Bitterstoff ist. Der kurze und halbkugelförmige Blütenstand ist ca. 2 cm lang und 2 cm breit. Die hellrosafarbigen Deckblätter sind seidenartig, an den Rändern mit feinen, weichen Härchen besetzt, am Grunde breit, oben schmal und zugespitzt. An jedem Blütenstand befinden sich ca. 20 gelbe Blüten. Auch die Fruchtknoten sind mit wolligen Härchen besetzt.

Aus den Blüten von *Tanacetum vulgare* erhielt P. Siedler[2]) ein flüssiges Alkaloïd, welches zu etwa 0,04 % darin enthalten ist. Es gibt mit Alkaloïdreagenzien starke Fällungen, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt mit organischen Säuren stark hygroskopische Salze. Eine therapeutische Anwendung dürfte das Alkaloïd, welches Verf. *Tanacetin* Riedel nennt, kaum finden, da es nur schwache Wirkungen ausübt. Dargestellt wurde das gerbsaure Alkaloïd, *Tanacetinum tannicum*.

## Convolvulaceae.

*Beiträge zur Prüfung der Jalapenknollen auf ihren Harzgehalt;* von Georg Weigel[3]). Zur Bestimmung des Harzgehaltes

1) Rép. de Pharm. 1902, 385 f.; d. Pharm. Ztg. 1902, 836.
2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 64. 3) Pharm. Zentralh. 1902, 103.

der Jalapenknollen für die Praxis des Großdrogisten verfährt Verf. folgendermaßen: 5 g Jalapenknollenpulver werden mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge gewaschenen und grob gesiebten Flußsandes gemischt und das Gemenge 2 Stunden im Soxhlet mit etwa 60 g 96 %igem Weingeist extrahiert. Der dunkel gefärbte Auszug wird in ein gewogenes Becherglas filtriert, Extraktionskölbchen und Filter mit Weingeist nachgespült und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Harzrückstand wird zwei- bis dreimal nacheinander mit etwa 30 ccm heißem destillierten Wassers unter Umschwenken digeriert, wobei sich das erste Waschwasser dunkelgelb, das zweite hellgelblich färbt. Das Waschwasser wird zweckmäßig immer erst nach dem Erkalten abgegossen, was den Vorteil mit sich bringt, daß sich beim Abkühlen unter einigem Schwenken das Harz zusammenballt, absetzt, und somit beim Abgießen des Waschwassers kein Verlust an Harz eintritt. Schließlich trocknet man im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Frommeschen Methode erhaltenen gut überein. Man kann auf diese Weise den Harzgehalt der Jalapenknollen am schnellsten und doch sicher bestimmen. Man braucht auch weniger Rücksicht auf die Feinheit des Pulvers zu nehmen, es kann auch grobes Pulver angewandt werden.

*Zur Bestimmung des Harzgehaltes der Jalapenknollen* empfiehlt G. Fromme[1]) folgende Methode: „7 g Tubera Jalapae pulv. werden mit 70 g Alkohol absol. in einem Erlenmeyer-Kolben gemischt und nach Feststellung des Bruttogewichtes zwei Stunden lang am Rückflußkühler (1½ m langes Glasrohr) im Dampfbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Alkohol absol. auf das vorgemerkte Bruttogewicht gebracht und nach gutem Durchmischen 51 g (5 g = Pulver) in eine mit einem Glaßstäbchen zusammen genau tarierte Porzellanschale von ca. 9 cm Durchmesser filtriert, der Alkohol alsdann nach Zusatz von einigen Gramm Wasser im Dampfbade abgedunstet, Rückstand mit ca. 20—25 g heissem Wasser vermischt, stark gerührt und zum Erkalten beiseite oder auf kaltes Wasser gestellt. Das Harz wird alsdann mit dem Glasstäbchen möglichst gesammelt und das Wasser durch ein glattes, genäßtes Filter von 5 cm Durchmesser abfiltriert, darauf das Harz in gleicher Weise noch zweimal mit heißem Wasser behandelt. Falls auf dem Filter Harzpartikelchen zu bemerken sind, werden diese mit etwas heißem Alkokol in das Schälchen zurückgespült. Der Inhalt desselben wird nun mit dem Glasstäbchen zunächst im Wasserbade, dann im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet." Es kommt oft vor, daß nach dem Auswaschen des Harzes mit Wasser sich ersteres nicht vollständig sammeln läßt, daß vielmehr kleine Teilchen an der Oberfläche des Wassers schwimmen und sich nicht fassen lassen. Dadurch können Verluste entstehen, die durch das Festhalten dieser Partikelchen auf dem Filter vermieden werden.

1) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1902, Sept.

### Cucurbitaceae.

Ein aus *Kürbiskernen* nach einer Vorschrift von C. A. Jungclaußen dargestelltes dickflüssiges Extrakt empfehlen Caesar u. Loretz [1]) als unschädliches und zuverlässiges Bandwurmmittel.

### Cupressaceae.

Eine Untersuchung der *Herba Sabinae und anderer Juniperus-Arten des französischen Handels* von E. Perrot und Morgin [2]) führte zu folgenden Ergebnissen: Die Herba Sabinae des Handels besteht aus einem Gemenge der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina, J. phoenicea* und *J. thurifera*, var. *gallica*. Der Zusatz von J. phoenicea, dem Hauptbestandteil der Handelsdroge, ist als eine grobe Verfälschung anzusehen, da er ganz unwirksam ist. Die Beimengung von J. thurifera var. gallica ist dagegen nur eine einfache Substitution von J. Sabina, da sie dieselben wirksamen Bestandteile wie letztere enthält.

P. Guigues [3]) beschrieb einen *Sadebaumwald*, den er in den Hochalpen in Saint-Crépin, etwa 1000 m über dem Meeresspiegel, entdeckte. Die Bäume sind etwa 6—8 m hoch, von teilweise beträchtlichem Umfange — 1,58—3 m.

### Daphnaceae.

Die Früchte von *Daphne Mezereum, Semen Coccognidii* enthalten nach W. Peters [4]) etwa 36 % fettes, trocknendes Öl, welches aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure besteht.

### Diosmaceae.

*Echte Folia Jaborandi* [5]) von *Pilocarpus Jaborandi*, die als Stammpflanze in der britischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist, erscheinen in neuerer Zeit wieder in größeren Mengen im Handel, nachdem sie eine Zeit lang beinahe völlig aus demselben verschwunden waren. Die dafür substituierten Blätter von *Pilocarpus pennatifolius* sollen nur die Hälfte Pilokarpin enthalten, wurden aber ihres bedeutend billigeren Preises wegen trotzdem viel verkauft. Die Blätter von Pilocarpus Jaborandi haben auch viel Ähnlichkeit mit denen von *Pilocarpus trachylophus*, zumal sie auch, besonders an der Unterseite, behaart sind (die Blätter von Pilocarpus pennatifolius haben fast keine Haare), unterscheiden sich aber durch drei- bis vierpaarige, längere und breitere Blättchen und durch eine hellere Farbe.

*Pilokarpin-Bestimmung in den Jaborandiblättern;* nach G. Fromme [6]). 15 g mittelfein gepulverte Jaborandiblätter werden

---

1) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1902, Sept.
2) Bull. d. Scienc. pharm., Fevr. 1902; Pharm. Ztg. 1902, 261.
3) Bull. des sciences pharmakol. 4) Arch. d. Pharm. 1902, 56.
5) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1656; d. Pharm. Ztg. 1902, 510.
6) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1902.

mit 150 g Chloroform und 15 g Ammoniakflüssigkeit bei häufigerem Durchschütteln 1/2 Stunde lang maceriert, dann wird das Gemisch auf ein genügend großes, glattes Filter gestürzt und dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt. Sobald der Chloroform-Auszug langsamer abtropft, gießt man etwas Wasser auf das Filter, wodurch ein rasches Filtrieren wieder eintritt. Nachdem reichlich 100 g Filtrat gesammelt sind, versetzt man dasselbe mit ca. 1 g Wasser, schüttelt kräftig um und stellt beiseite. Es werden hierdurch feine Pulverteilchen vom Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit wird ganz blank. Nach einer Stunde werden 100 g (= 10 g Blätter) abgewogen, diese hintereinander mit 30, 20, 10 ccm 1 %iger Salzsäure ausgeschüttelt. Diese saueren Ausschüttelungen werden, da sie Chlorophyll, Fett und Harz noch enthalten mit ca. 20 ccm Äther ausgeschüttelt, dann mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit 30, 20, 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, dieses verdunstet und der Rückstand gewogen. — Zur titrimetrischen Bestimmung kann der Rückstand in etwas Alkohol gelöst, mit Wasser und Hämatoxylin versetzt, dann mit 1/100-Normalsäure titriert werden. 1 ccm 1/100-Normalsäure = 0,00208 Pilokarpin.

Mit dem Namen *Diosmal* bezeichnet Paul Runge [1]) ein aus den *Buccoblättern* durch Ausziehen mit Petroläther und Alkohol dargestelltes Extrakt, welches sämtliche wirksamen Bestandteile der Buccoblätter enthalten soll.

Die Samen von *Evodia rectaecarpa* Benth., in Japan *Goshuyu* genannt, untersuchte K. Keimatsu [2]). Er isolierte aus denselben eine krystallinische indifferente Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_6$, welche als *Evodin* bezeichnet wird.

**Dipterocarpaceae.**

*Beiträge zur Kenntnis der Dammarharze.* Unter Zugrundelegung einer von J. Fränkel ausgeführten Experimental-Untersuchung bearbeitet von Walter Busse [3]). Über die botanische Abstammung der im europäischen Handel vertriebenen Dammarharze herrschten bis in die jüngste Zeit völlig unklare Anschauungen. Während einige Forscher annahmen, daß das Dammar ausschließlich von der Dammarfichte, *Agathis Dammara* Rich. abstamme, wurden von anderen Seiten auch Dipterokarpaceen, nämlich *Hopea-* und *Shorea*-Arten als Stammpflanzen genannt. Auf Grund der Untersuchungen von Wiesner und Schiffner muß jetzt als Stammpflanze des offizinellen Dammarharzes eine neue Shorea-Art: *Shorea Wiesneri* Schiffn. angesehen werden, womit jedoch nicht ausgeschlossen wird, daß auch andere Dipterokarpaceen an der Lieferung des Produktes beteiligt sind, eine Auffassung, der auch das D. A.-B. IV Ausdruck gegeben hat. Die Frage der chemischen Unterscheidung der verschiedenen Gruppen der Dammarharze ist aber bis heute noch eine offene. Es erschien daher

1) Pharm. Centralh. 1902, 465.
2) Ber. d. Japan. pharm. Ges. 1902, 979.
3) Arb. a. d. Kaiserl. Ges. A. XIX 1902, 328.

wünschenswert, zu untersuchen, wie weit die Harze der Dammarfichten in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten der an das offizinelle Produkt gestellten Anforderung des D. A.-B. entsprechen, und auf welchem Wege ein Zusatz von Koniferendammar nachzuweisen sei. Die Prüfung dieser Fragen konnte natürlich nur an durchweg authentischem Material nachgewiesen werden, das dem Kaiserlichen Gesundheitsamte von Treub in Buitenzorg zur Verfügung gestellt war. Die untersuchten Proben trugen folgende Bezeichnung: 1. Hopea spec. „Damar tjengal" aus Billiton. 2. Hopea spec. „Damar tjengal" aus Singkang (West-Borneo). 3. Hopea spec. „Damar mata koetjing" aus Billiton. 4. „Damar mata koetjing" Nr. 1 aus Benkoclen. 5. Hopea spec. „Damar Nr. 1" aus Koetei, Borneo. 6. Shorea maranti Brk. (Hopea? Maranti Miq.) aus Billiton (Verstege). 7. Shorea maranti Brk. „Damar bätoë" aus Sumatra (Teysmann). 8. Shorea sublacunosa Miq. „Damar sarang" aus Banka (Teysmann). 9. Harz von Dammara alba Rumph. aus Buitenzorg. 10. Harz von Agathis celebica Koord. (n. sp.) Nr. 10 ist von Dr. S. H. Koorders in Celebes gesammelt, es ist keine Handelsware. Zum Vergleich wurde ein von Schering geliefertes Harz des Handels herangezogen. Die Hopea-Harze (1—5) bestanden aus derben, durchsichtigen Stücken von hellgelber Farbe, die Shorea-Harze (6—8) waren undurchsichtig und dunkeler gefärbt. Das Harz Nr. 4, dessen Abstammung nach Treub zweifelhaft war, schließt sich nach den Untersuchungen völlig den Hopea-Arten an. Das Harz von Agathis Dammara (Nr. 9) lag in 2 verschiedenen Proben, das von Agathis celebica (Nr. 10) in 5 verschiedenen Mustern vor. Diese Harze bestanden aus hellgelben, teilweise durchsichtigen Stücken, zum Teil waren sie mit Sand vermischt. Bestimmt wurden: Trockenverlust (2 g wurden zuerst im Wasserbade, dann bei 110° getrocknet), Asche, Säurezahl (direkt und indirekt) und Verseifungszahl. Ferner wurde das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel, gegen Ammoniak (D. A.-B. IV) und gegen 1 %ige wässerige Kalilauge geprüft. Die Ergebnisse waren folgende: (s. Tabelle auf folgender Seite.) Die untersuchten Harze lassen sich hiernach in zwei Gruppen sondern, deren eine die Hopea- und Shorea-Harze umfaßt, während zu der anderen die Harze der Dammartannen (Agathis Dammara und A. celebica) zu rechnen sind. Die Gruppe der Hopea- und Shorea-Harze (Probe 1—8) besitzt folgende gemeinsamen charakteristischen Eigenschaften: In Alkohol lösen sie sich nur teilweise unter Abscheidung eines weißen voluminösen Niederschlages, in Äther sind sie nicht vollständig löslich, mehr dagegen in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform. Die direkt bestimmte Säurezahl liegt zwischen 32,9 und 53,3, die indirekt bestimmte zwischen 40,3 und 95,1. Läßt man nach dem D. A.-B. IV das gepulverte Harz unter Umschütteln eine halbe Stunde lang mit Ammoniakflüssigkeit stehen und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure, so tritt eine Trübung nicht ein. Beim Erwärmen mit 1 %iger wässeriger Kalilauge bleibt der größte Teil ungelöst; der geringe Teil, welcher in

| Bezeichnung | Löslichkeit in Alkohol | Löslichkeit in Äther | Löslichkeit in Chloroform | Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff | Ammoniakprobe D. A-B. IV | Löslichkeit in 1%iger Kalilauge | Feuchtigkeit | Asche | Säurezahl direkt | Säurezahl indirekt | Verseifungszahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Damar tjengal Billiton | teilweise voluminöser weißer Niederschlag | nicht vollständig | leicht | größtenteils | kein Niederschlag | wenig geht in Lösung | 0,9%; bei 100° schwach gesintert | 0,73% enthält etwas Sand | 32,9 | 46,5 | — |
| 2. Damar tjengal Singkang | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 1.23%; sonst wie Nr. 1 | 0,04% | 35,6 | 56,7 | — |
| 3. Damar mata koetjing Billiton | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,35%; sonst wie Nr. 1 | 0,15 „ | 39 | 57,5 | — |
| 4. Damar mata koetjing Benkoelen | „ | „ | „ | löslich größtenteils | „ | „ | 0,77%; bei 100° geschmolzen | 0,07 „ | 33 | 40,3 | — |
| 5. Damar Nr. 1 Koetei Borneo | „ | „ | „ | | „ | „ | 1,26%; bei 100° schwach gesintert | 0,06 „ | 35,7 | 42,1 | — |
| 6. Damar v. Shorea Maranti Billiton | desgl.; Lösung gelblich | „ | „ | „ | „ | „ | 1,89%; sonst wie Nr. 1 | 0,05 „ | 39,1 | 66,3 | — |
| 7. Damar bätoë, Sumatra | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 1,88%; sonst wie Nr. 1 | 0,15 „ | 43,1 | 63,1 | — |
| 8. Damar sarang, Banka | desgl.; Lösung gelbrot | „ | „ | „ | „ | „ | 2,95%; sonst wie Nr. 1 | 0,02 „ | 53,3 | 95,1 | — |
| 9. Dammar von Agathis a) | zum größten Teil | „ | teilweise | teilw., das Ungelöste quillt auf | stark. Niederschlag | löslich bis auf gering. Rückstand | 2,04%; b. 100° z. Teil geschmolzen | 0,91%; Eisen u. Sand | 137 | — | 162,1 |
| Dammara Rich. b) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 1,5%; sonst wie Nr. 9a | 3,39%; Eisen u. Sand | 133 | — | 154,6 |
| 10. Dammar von Agathis celebica. Koord. a) | löslich bis auf geringen Rückstand | „ | „ | „ | „ | löslich | 0,37%; s. w. Nr. 9a | 0,12% | 140,4 | — | 173,9 |
| b) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,62%; s. w. Nr. 9a | 0,1 „ | 145,5 | — | 163 |
| c) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,69%; s. w. Nr. 9a | 0,05 „ | 145,3 | — | 174,5 |
| d) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,62%; s. w. Nr. 9a | 0,12 „ | 144,9 | — | 169,8 |
| e) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,39%; s. w. Nr. 9a | 0,15 „ | 144,4 | — | 166,6 |
| 11. Dammar, von Schering bezogen | wie Nr. 1 | „ | wie Nr. 1 | löslich | wie Nr. 1 | wie Nr. 1 | 0,6% u. 0,65%; bei 100° geschmolzen | 0,0 „ | 23,8<br>24,1 | 30,8<br>30,6 | — |

Lösung geht, läßt sich mit Säuren ausfällen. Die Säurezahl ist bei den Shorea-Harzen zum Teil höher als bei den Hopea-Harzen, was besonders bei dem Harze von Shorea sublacunosa auffällt. Dieses Harz unterscheidet sich von den anderen auch noch durch seine dunklere Farbe. Die zweite Gruppe umfaßt die Koniferenharze (Probe 9 und 10). Diese lösen sich in Akohol, in Äther dagegen nicht vollständig. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff geht nur ein Teil über, der Rückstand quillt zu einer zähen Masse auf. Schüttelt man die Harze mit Ammoniak und säuert das Filtrat an, so erhält man einen reichlichen Niederschlag. 1 %ige wässerige Kalilauge löst die Harze mit gelber Farbe. Die Säurezahl schwankt zwischen 133 und 144,5, die Verseifungszahl zwischen 154,6 und 176,2. Das untersuchte Handelsprodukt von Schering schließt sich in seinen Eigenschaften den Hopea- und Shorea-Harzen an. Einige Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit den Angaben des D. A.-B. IV nicht überein. Die vorliegenden Shorea-Harze unterscheiden sich von den durchsichtigen farblosen bis hellgelben Hopea-Harzen durch ihre dunklere rotgelbe Färbung. Das D. A.-B. spricht von einem gelblich-weißen Harze. Die Löslichkeitsangaben des D. A.-B. sind nicht ganz zutreffend. Weiterhin soll das Pulver bei 100° nicht erweichen. Einige Proben schmolzen schon im Wasserbade, die meisten fingen bei dieser Temperatur zu sintern an. Für den Nachweis von Koniferenharz in Gemischen mit echtem Dammar würden die Löslichkeit in Chloroform und die Ammoniakprobe des D. A.-B. IV sichere Anhaltspunkte bieten. Leider reichten die zur Verfügung stehenden Proben nicht aus, um einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung der untersuchten Harze zu gewinnen.

## Ebenaceae.

*Über Kaki-Shibu, ein Fruchtsaft in technischer Verwendung in Japan;* von M. Tsukamoto[1]). Den Namen „Kaki-Shibu" oder einfach „Shibu" gibt man in Japan dem Safte der unreifen Frucht des Kakibaumes (*Diospyros Kaki L.*). Der Saft dient zur Erhaltung von Fischnetzen und Angelschnüren, die man mit dem Safte tränkt und dann an der Sonne trocknen läßt, wodurch Netze und Schnüre viel dauerhafter werden. Der Saft wird ferner zur Behandlung von Packpapieren, besonders solcher zum Einpacken von Thee benutzt. Auch Tonnen und andere Holzgefäße werden mit dem Safte behandelt. Ferner wird der Saft häufig mit chinesischer Tusche vermischt, und das Gemisch als Anstrichfarbe für die Außenwände von Holzbauten, Zäunen u. s. w. benutzt. Nach den Untersuchungen des Verf. ist der Wert des Saftes durch den Gehalt desselben an Gerbstoff bedingt, der in mancher Hinsicht von allen anderen Gerbstoffen verschieden ist, da er in Alkohol und Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich ist. Dieser Farbstoff wird unlöslich, wenn die flüchtige Säure des Kaki-Shibu

1) Bull. Coll. Agr. Tokyo 1902, 329; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 159.

verdampft. Das so gebildete Häutchen schützt faserige Gegenstände gegen Abnutzung. Eine teilweise Oxydation, die das Häutchen durch den Sauerstoff der Luft erfährt, erhöht den Wert des Häutchens. Die Wasseraufnahmefähigkeit faseriger Materialien, wie Papier und Bindfaden, wird durch dieses Häutchen vermindert.

## Ericaceae.

*Beiträge zur Pharmakologie von Vaccinium Vitis Idaea;* von A. M. Karger [1]). Außer Eiweißstoffen gibt es in den Blättern von Vaccinium Vitis Idaea keine stickstoffhaltigen Substanzen. Fett und Wachs der Blätter sind, entgegen der Ansicht von Oelze, als zwei verschiedene Körper zu betrachten. Es kann angenommen werden, daß in den Blättern eine kleine Menge Urson vorhanden ist. An organischen Säuren enthalten die Blätter Weinsäure und Chinasäure in größeren Mengen; Benzoësäure, Salicylsäure wurden nicht gefunden. Da das Ericolin bei den bekannten Abscheidungsmethoden einer Zersetzung unterliegt, kann die von Thal u. a. angegebene Formel nicht als zutreffend angenommen werden. Den von Oelze gefundenen Aldehyd hält Verf. für Ericinol. Der Gehalt an Arbutin nimmt gegen den Herbst zu und erreicht in dieser Zeit sein Maximum. Der Gehalt an Hydrochinon ist verhältnismäßig groß; die reine Gerbsäure der Blätter hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{29}O_{10}$, sie gibt beim Schmelzen mit Alkali Hydrochinon. Die vorhandenen Mengen Arbutin, Hydrochinon und Gerbsäure stehen im Zusammenhange mit einander und erhöhen sich gegen den Herbst hin. Trockene und heiße Sommer sind für die Bildung besonders günstig, daher ist ihr Gehalt in den Blättern schwankend. Der wässerige Auszug der Blätter enthält Arbutin, Hydrochinon, Gerbsäure, Chinasäure, Ericolin, Ericinol, Gallussäure und wahrscheinlich auch Ellagsäure. Die beiden letzteren scheinen sich beim Auslaugen durch Zersetzung der Gerbsäure zu bilden, da sie unmittelbar nicht gefunden wurden. Die beste Zeit zur Einsammlung der Blätter ist der September. Das Trocknen hat bei gewöhnlicher Temperatur zu erfolgen, da bei höherer Temperatur merkliche Veränderungen vor sich gehen. Die Blüten von Vaccinium Vitis Idaea enthalten weder Salicylsäure, noch Benzoësäure, wohl aber Hydrochinon, wenn auch weniger als die Blätter. In den Früchten ist dagegen Benzoësäure vorhanden. Große Mengen der Blätter rufen toxische Erscheinungen hervor, bedingt durch den Gehalt an Hydrochinon. Durch letzteres wird die Bildung von Harnsäure im Körper eingeschränkt, daher können die Blätter bei Rheumatismus wirksam sein. Die rationellste Anwendungsform wäre ein Extr. fluid. aqu. calid. par., das haltbar ist und sich wohl dosieren läßt. Unerläßlich wäre eine Bestimmung des Gehaltes an Hydrochinon, da derselbe in den Blättern schwankend ist.

---

1) Dissert. Dorpat 1902; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 314.

## Euphorbiaceae.

*Über den Milchsaft der Euphorbia candelabrum;* von O. Rebuffat[1]). Der Milchsaft von Euphorbia candelabrum ist eine glänzend weiße, sehr dicke Flüssigkeit von spezifischem Gewicht 0,83. Beim Stehen koaguliert der Saft und bildet eine weiße, spröde Masse, die nach dem Trocknen gelb wird. Behandelt man den koagulierten Saft unter Erwärmen mit einem der gewöhnlichen, neutralen, organischen Lösungsmittel, so scheidet sich nach dem Erkalten des Lösungsmittels eine weiße, körnige, krystallinische Masse ab, die nach dem Reinigen durch Auskrystallisieren bei 118 bis 119° schmilzt. Diese Substanz, welche Verf. mit dem Namen Candeuphorbon bezeichnet, ist geschmacklos und ohne Wirkung auf die Haut, unveränderlich gegen Licht. Wird die Substanz nach vollkommener Entwässerung ziemlich lange in geschmolzenem Zustande gehalten, so verwandelt sie sich ohne Gewichtsverlust in eine farblose, glasähnliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 54 bis 55° liegt. Das Candeuphorbon löst sich in Schwefelsäure unter Bräunung, ist in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich; mit Zinkpulver erwärmt, bildet es Kohlenwasserstoffe mit hohem Siedepunkte, die stark fluoreszieren. Die Analyse führte zu der Formel $C_{70}H_{120}O_3$.

*Die Wirkung der Wolfsmilchpflanze auf Fische* beruht nach Kyle[2]) auf dem Gehalte derselben an Gerbsäure und an einer flüchtigen Substanz, die an ein Harz gebunden ist. Sie zeigt sich zunächst durch eine Koagulation der eiweißhaltigen Flüssigkeiten in der Nähe der Kiemen durch die Gerbsäure, und Beeinflussung des Gefühlsnervensystems durch die flüchtige Substanz. Die Wolfsmilchpflanze wird bisweilen zur Vergiftung der Fische in Flußläufen benutzt.

*Die Crotonarten der Vereinigten Staaten von Nordamerika* wurden von A. M. Ferguson[3]) beschrieben, nämlich: *C. Miquelensis, C. Floridanus, C. glandulosus Shorti, C. glandulosus Simpsoni, C. glandulosus crenatifolius, C. Engelmannii, C. Engelmannii albinoïdes, C. californicus tenuis, C. californicus longipes, C. californicus Mobarensis, C. leucophyllus trisepalis.*

*Über das zeitweise Vorkommen von Blausäure in Jatropha angustidens Müll.;* von Georg Heyl[4]). Das Vorkommen von Blausäure in freiem oder gebundenem Zustande ist im Pflanzenreiche schon vielfach beobachtet worden. Es ist dieses insofern von besonderem Interesse, als nach den Untersuchungen von Treub die Blausäure als erstes Assimilationsprodukt des Stickstoffs und somit als Ausgangskörper für die Eiweißsynthese im Pflanzenkörper anzusehen ist. Die gleiche Beobachtung konnte durch Soave bei Amygdalus, Pangium edule etc. bestätigt werden. Soave weist besonders auf die sehr auffällige Erscheinung bei den bitteren

1) Gazz. chim. ital. 1902, 168; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 328.
2) Chem. Ztg. 1902, 13. 3) Rep. Missouri Bot. Gard. 1901, 33.
4) Südd. Apoth.-Ztg. 1902, Nr. 38.

Mandeln hin, bei denen beim Aufquellen mit Wasser so lange keine Blausäure auftritt, als der Embryo sich noch im Stadium der Ruhe befindet. Ein ganz ähnliches Verhalten konnte nun auch bei der Jatropha angustidens Müll. festgestellt werden. Das Rhizom dieser Pflanze dient in gewissen Jahreszeiten in Mexiko den Schweinen als Nahrungsmittel, während es zu anderen Zeiten ziemlich viel Blausäure enthält und dann vollständig von diesen Tieren gemieden wird. Verf. untersuchte eine Probe des Rhizoms, welche von C. A. Purpus im Februar vorigen Jahres bei San José del Cabo in Baja-Kalifornien gesammelt war. Frisch ausgegraben verbreitete die Wurzel einen ziemlich starken Geruch. Die Probe bestand aus etwa fingerdicken Rhizomstücken, die vorsichtig ohne Anwendung von künstlicher Wärme an der Luft getrocknet worden waren. Es konnten in demselben 0,108 % freie Blausäure nachgewiesen werden. Nach Entfernung der Blausäure im Destillat durch Schütteln mit Quecksilberoxyd und nochmaliger Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nach Aceton roch und welche mit Jod und Kalilauge eine deutliche Jodoformreaktion gab. Dieser Befund steht mit den Untersuchungen von P. van Romburgh im Einklang, welcher in Hevea brasiliensis, Manihot Glaziovii, Manihot utilissima, Phaseolus lunatus neben Blausäure Aceton nachweisen konnte. Wahrscheinlich ist daher auch in der Jatropha angustidens ein glukosidischer Körper vorhanden, welcher das Aceton enthält, und der durch ein Enzym und Wasser hydrolysiert wird. Eine Prüfung des Destillates auf Benzaldehyd verlief negativ, so daß also die Blausäure nicht als Amygdalin vorhanden sein konnte. In einer dem Verf. später zugegangenen Probe, die am gleichen Standort im August gesammelt worden war, konnte keine Spur von Blausäure nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß bei dem im Februar gesammelten Rhizom, selbst noch nach Wochen, die Blausäure abgeschieden werden kann, während sie bekanntlich bei Pangium edule schon nach zwei Tagen fehlt. Bei der Jatropha läßt sich also durch das rechtzeitige Abtöten der Pflanze die Blausäure fixieren.

*Über Cassava;* von F. Leuscher[1]). Der Cassavastrauch gehört in die Familie der Euphorbiaceen. Es werden der Hauptsache nach in wärmeren Klimaten zwei Arten gebaut, die in Brasilien und den westindischen Inseln kultivierte bittere, in rohem Zustande giftige Manihot utilissima, und die sowohl in Afrika, als auch in Westindien heimische süße Cassava. Die giftige Art wurde, wie historisch feststeht, lange vor der Entdeckung Amerikas von den Südamerikanern, Indianern und Eingeborenen der karibischen Inseln gegessen. Heute noch z. B. wird in Brasilien ebenso viel Mandoka konsumiert als in Nordamerika Weizen und Mais. An der Methode, wie sie die Indianer Jahrhunderte vor ihrer Bekanntschaft mit der alten Welt bereits zur Herstellung des Cassavamehles anwandten, ist bis jetzt noch nicht viel geändert

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1902, Nr. 1.

worden, nur bedient man sich heute besserer technischer Hilfsmittel. Die Wurzeln werden erst sauber gewaschen und geschält, dann auf einem rotierenden Reibeisen zerkleinert. Das so erhaltene Material bringt man in Säcke, deren mehrere an einem Balken hängen und von denen jeder durch unten eingelegte Gewichte u. s. w. gespannt gehalten wird. Durch diese Manipulation wird die Flüssigkeit teilweise vom Brei abgepreßt, und wenn nichts mehr abfließt, behandelt man den Rückstand weiter im Mörser, um ihn nachher auf offenen Herden unter konstantem Umrühren vollkommen auszutrocknen. Ist der Prozeß normal verlaufen, so erhält man ein sehr schönes, rein weißes Mehl. Die giftige Flüssigkeit enthält Blausäure, ebenso entweicht dieselbe deutlich nachweisbar beim Trockenprozeß. Vermutlich stammt dieselbe aus einer glykosidartigen Verbindung und wird bei Gegenwart freien Wassers und eines vorhandenen Enzyms daraus erzeugt, ähnlich ihrer Bildungsweise aus Amygdalin. Im Ätherextrakt des trocknen Mehles findet sich auch ein Öl, welches nicht Benzaldehyd ist. Dasselbe besitzt einen anderen charakteristischen Geruch. Die Eingeborenen Jamaikas legen der Cassavawurzel medizinische Eigenschaften bei. Man benutzt rohen Cassavabrei mit der giftigen Flüssigkeit zu Umschlägen, um Abscesse zu heilen. Drei bis vier Tropfen des Saftes innerlich genommen, sollen den Bandwurm vertreiben. Des weiteren spielt der Cassavasaft eine Rolle bei sog. Buschdoktoren und Zauberern (Obeahmen). Die süße Cassava Manihot aipi ist reich an einem milchigen, nicht giftigen Saft. Die Wurzeln werden genau wie bei der giftigen gerieben und vom Saft befreit. Das Mehl wird getrocknet und daraus werden die so beliebten Cassavakuchen gebacken. Die abgeflossene Milch enthält noch viel Stärke, welche ähnlich der Kartoffelstärke durch ruhiges Absitzenlassen erhalten wird. Aus dieser so gewonnenen Stärke erhält man in Jamaika die Tapioca genannte Substanz durch Erhitzen auf Metallplatten, wobei eine teilweise Verwandlung in Dextrin stattfindet. Nebenbei bemerkt, enthält Tapioka auch Zucker. Die über der abgesetzten Stärke stehende Flüssigkeit enthält ziemliche Mengen an Dextrin und Eiweißkörpern, welche sich durch Abdampfen gewinnen lassen. Der von der giftigen Cassava abtropfende Saft liefert eine unter dem Namen Cassareep bekannte Sauce. In Jamaika gebraucht man für gewöhnlich den Namen Cassava. Die Landbevölkerung jedoch spricht häufig von Cassada. Im Osten nennt man sie Manioc, in Brasilien Mandoca, in Venezuela und Kolumbien Yucca.

*Der Rhizinus und seine medizinische Verwendung im alten Ägypten;* von Viktor Loret[1]. Die Rizinuspflanze wurde in Ägypten zu Herodots Zeiten (5. Jahrh. v. Chr.) eifrig kultiviert. Das bald warm (Kochen in Wasser), bald kalt exprimierte Öl diente für gewöhnlich zu Beleuchtungszwecken. Strabo versichert jedoch, daß die ärmeren Klassen der Ägypter die Gewohnheit

1) Rev. de med. 1902, Aug.; d. Münch. med. Wchschr. 1902, 1976.

hatten, sich damit zu salben, und Dioscorides behauptet, daß es auch in der Medizin angewandt wurde. In den ägyptischen Gräbern sind Rhizinuskörner gefunden worden, die als Abführmittel benutzt worden sind.

*Das Öl von Stillingia sebifera* (Willd) bezw. Croton sebiferum (Linné) ist von Tortelli und Ruggieri näher untersucht worden. Die Pflanze ist in China heimisch, wird aber in Indien und auf den Karolinen angebaut und gehört zur Klasse der Euphorbiaceen. Die Samen wiegen im Mittel 0,135 g und enthalten 41,20 % Fettkörper, die etwa zur Hälfte aus Talg und zur Hälfte aus Öl bestehen. Die Konstanten des Öles sind folgende: Dichte bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1) 0,9432, Verseifungszahl 240,4, Säurezahl (als Ölsäure berechnet) 6,15, Jodzahl nach Hübl 160,6, Probe nach Maumené 136,5°, Löslichkeit des Öles in absolutem Alkohol 48,9 ‰, Anzeige im Zeiß-Wollnyschen Refraktometer (bei 35°) 75°, Spezifisches Drehungsvermögen bei 16° $\alpha_D$ = — 3,41, Erstarrungspunkt der unlöslichen Fettsäuren 12,2°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 14,5°, Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren 161,9, Verseifungszahl der unlöslichen Fettsäuren 214,2, Molekulargewicht 274,1, Hehnersche Zahl 94,4, Reichertsche Zahl (auf 5 g bezogen) 0,93, unverseifbare Bestandteile 1,45 %, Trockenvermögen oder Sauerstoffaufnahme 12,20 %. Das Öl ähnelt also in seinen Eigenschaften dem Leinöle, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Linksdrehung[1]).

*Tua-Tua,* eine Pflanze, welche in Honolulu mit günstigem Erfolge gegen Lepra Anwendung finden soll, stammt wahrscheinlich von *Jatropha gossypifolia L.* ab[2]). Nach Angaben von G. Pompa aus dem Jahre 1868 wurde ein Dekokt der Blätter, welches unter Zusatz von etwas Kochsalz bereitet wurde, als mildes Abführmittel bei Magenbeschwerden, sowie bei Fieber benutzt. Der Milchsaft wurde gegen Mundgeschwüre und dergl. angewandt. *Jatropha gossypifolia* wird in zwei Varietäten gefunden, von denen die eine als *staphysagriaefolia,* die andere als *elegans* bezeichnet wird; sie kommen in den Gebieten von Mexiko bis Brasilien vor. *Jatropha Curcas* genießt in Indien einen Ruf als vorzügliches Heilmittel für Geschwüre, *J. gossypifolia* mag daher eine ähnliche Wirkung besitzen.

*Rhabarber aus Guatemala* erwies sich nach einer von C. Hartwich[3]) vorgenommenen Untersuchung als verdickte Stengel von *Jatropha podagria* Hooker.

Perkin und Briggs[4]) untersuchten die *Farbstoffe des grünen Ebenholzes.* Das „grüne Ebenholz" ist ein gelbes Farbholz, wahrscheinlich *Excoecaria glandulosa* oder *Jacaranda ovalifolia.* Es enthält zwei krystallinische Farbstoffe, Excoecarin und Jacarandin in sehr kleiner Menge. *Excoecarin* $C_{13}H_{12}O_5$ bildet gelbe Nadeln

1) Durch Pharm. Centralh. 1902, 596. 2) Pharm. Journ. 1902, 121.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, Nr. 51.
4) Chem. Ztg. 1902, 26, 116.

vom Schmp. 219—221° und ist für tierische Fasern ein schwacher substantiver Farbstoff. *Jacarandin* $C_{14}H_{12}O_5$ bildet gelbe Platten, schmilzt bei 243—245° und ähnelt in seinen Färbeeigenschaften dem Luteolin. Bei der Kalischmelze liefert Excoecarin Hydrotoluchinonkarbonsäure, Jacarandin eine anscheinend vom Brenzkatechin abgeleitete Säure. Das Holz enthält auch zwei orange gefärbte Harze, von denen das eine ein gelber Farbstoff ist, das andere besitzt aber keine färbenden Eigenschaften.

## Filices.

*Untersuchung des Extractum Filicis;* von F. Kraft[1]). Bei Gelegenheit seiner ersten Arbeit über dieses Thema hob Verf. hervor, daß unsere Kenntnis des Filixrhizoms noch sehr lückenhaft sei, daß zwar gewöhnlich dem Gehalte an Filixsäure die wurmtreibende Wirkung des Extraktes zugeschrieben werde, daß jedoch die reine Säure bisher keinen sicheren Ersatz für das Extrakt bieten konnte und daher die Frage nach dem wirksamen Bestandteile desselben noch eine offene sei. Die Lösung dieser Frage bildete seither den Gegenstand der Untersuchungen des Verf. Inzwischen brachten die Beiträge Böhm's und seiner Schüler eine ganz wesentliche Bereicherung dieses Gebietes, insbesondere durch die Entdeckung einer Reihe neuer Extraktsäuren in krystallisierter, wohlcharakterisierter Form: Aspidin, Albaspidin, Flavaspidsäure, Aspidinol und Aspidinin (?). Die Anwesenheit der Filixsäure als normalen Extraktbestandteil stellte Böhm dagegen wieder in Zweifel. Die Filixsäure bildet jedoch, wie Kraft fand, in allen Extrakten einen erheblichen Anteil, dagegen erhielt er niemals Aspidin, das Böhm als den wichtigsten Bestandteil seiner Extrakte bezeichnet. Dieser Widerspruch wurde durch Hausmann gelöst, der nachwies, daß verschiedene zur Extraktbereitung verwendete Farnspezies die Ursache des verschiedenen Befundes waren. Die aspidinhaltigen Extrakte stammten von Aspidium spinulosum her, statt von dem offizinellen Aspidium Filix mas. Ersteres enthält an Stelle von Filixsäure Aspidin, welches im offizinellen Extrakte gänzlich fehlt. Einen wesentlichen Teil der Extraktsäuren hatten Böhm und Hausmann unter Bezeichnung als „Harz" unbeachtet gelassen, was nach Ansicht des Verf. nicht gerechtfertigt war, zumal alle Säuren im rohen Zustande das Aussehen von Harz zeigen. Die anthelmintisch wirkenden Extraktbestandteile sind ohne Frage die säure- oder phenolartigen Anteile desselben, die allein, von Fettkörpern abgesehen, einen so wichtigen Prozentsatz im Extrakte bilden, um bei der Wirkung desselben in Betracht zu kommen. Verf. nahm daher diese in Untersuchung. Ausgehend von erprobt wirksamen Extrakten, gelang es ihm, unter Berücksichtigung der sämtlichen saueren Bestandteile, dieselben in sieben verschiedene Körper zu zerlegen, die durchschnittlich in folgenden Mengen in einem guten Extrakte

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 322; Apoth.-Ztg. 1902, 573.

vorhanden sind: Filixsäure 3,5 %, Flavaspidsäure 2,5 %, Albaspidin 0,05 %, Aspidinol 0,1 %, Flavaspidin 0,1 %, amorphe Säure 5 %, Filixnigrine 6 %. Die Angaben von Böhm und Hausmann über Flavaspidsäure, Albaspidin und Aspidinol fand Verf. durchweg bestätigt. Albaspidin war in den Extrakten, mit einer Ausnahme, in kaum nachweisbarer Menge enthalten. Flavaspidsäure, der quantitativ reichlichste der drei Körper, läßt sich weit leichter als nach dem Verfahren von Böhm und Hausmann durch einfaches Krystallisieren des Böhmschen Rohfilicins aus Schwefelkohlenstoff gewinnen. Die leichte Krystallisierbarkeit aus Schwefelkohlenstoff ist für diesen Körper geradezu charakteristisch; er schmilzt bei 155°, löst sich in 30 Teilen heißem Schwefelkohlenstoff und krystallisiert zu 85 % beim Erkalten wieder aus. Das vom Verf. neuentdeckte *Flavaspidinin* begleitet die Flavaspidsäure in kleinen Mengen und krystallisiert ebenfalls aus der Schwefelkohlenstofflösung des Rohfilicins, aber erst in den letzten Fraktionen. Aus Essigäther wird es rein erhalten. Es bildet beinahe farblose Prismen vom Schmelzpunkte 199°, ist bei Erwärmen leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Amylalkohol, schwieriger in Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in Alkohol, fast unlöslich in Methylalkohol und in Petroläther; es löst sich in Alkalien und Alkalikarbonaten und vermag auch Erdalkalikarbonate zu zersetzen. Als *Filixnigrine* bezeichnet Kraft die Umwandlungsprodukte der 6 übrigen oben aufgeführten Bestandteile des Filixextraktes. Es sind braune bis schwarze amorphe, teilweise unschmelzbare Pulver von verschiedener Löslichkeit, die sich von den übrigen Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther und durch ihre Wirkungslosigkeit auf den Tierkörper unterscheiden. Es konnten deren fünf herausgelöst werden, doch bieten sie wegen ihrer Unwirksamkeit, vereint mit der amorphen Form, kein weiteres Interesse. Nach Ausbeute und arzneilicher Richtung ist die amorphe Säure der Hauptbestandteil des Filixextraktes. Der Körper bildet eine hellbräunlichgelbes amorphes Pulver, vom Schmelzpunkt ca. 60°, ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Petroläther und Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol, auch in heißem, unlöslich in Wasser. Die amorphe Säure zeigt ausgesprochen saueren Charakter, löst sich in Alkalien und Erdalkalien, zersetzt die Karbonate der Alkalien und Erdalkalien. Die Salze gebe gelbe Lösungen, in denen sich die Säure schnell zersetzt, aus den Lösungen wird sie durch Mineralsäuren flockig, amorph ausgefällt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erhitzen wenig reduziert, desgl. Fehlingsche Lösung, mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine amorphe rotbraune Fällung. Krystallinisch konnte die Säure bisher nicht dargestellt werden. Die amorphe Säure muß sich völlig in warmem Petroläther lösen, ferner schon in der Kälte in je gleichen Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Äther, diese letzteren Lösungen dürfen auch bei längerem, sogar mehrwöchentlichem

Stehen an einem kühlen Orte keine krystallinischen Ausscheidungen geben. Die Löslichkeit in Petroläther unterscheidet sie von den Filixnigrinen; Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff würde einen Gehalt an Flavaspidsäure anzeigen, Krystallisation aus Essigäther einen solchen an Filixsäure und Krystallisation aus Äther die Anwesenheit von Aspidin. Die amorphe Säure ist von sämtlichen Extraktsäuren die zersetzlichste. In trockenem Zustande ist sie vollkommen beständig, dagegen unterliegt sie in Lösung einer freiwilligen Zersetzung, die besonders lebhaft beim Erwärmen mit Alkoholen auftritt. In Acetonlösung tritt nach einigen Tagen Ausscheidung von Filixsäure ein, die bei einer gewissen ausgeschiedenen Menge zum Stillstehen kommt, aber wieder auftritt nach dem Abgießen der Lösung. Destilliert man jetzt die Lösung ab, so enthält die zurückgebliebene amorphe Säure beträchtliche Mengen neugebildeter in Petroläther unlöslicher Filixnigrine. Werden diese entfernt, so schreitet die Zersetzung unter Filixsäurekrystallisation weiter fort, bis alle amorphe Säure verbraucht ist. Hiernach muß die amorphe Säure als eine komplexe Verbindung zwischen Filixsäure und einer zweiten ähnlichen Säure angesehen werden, deren lose Bindung sich leicht löst unter gleichzeitiger Zersetzung der letzteren. Bei der Alkalischmelze gibt die amorphe Säure sämtliche bei der Schmelze von Filixsäure von Böhm erhaltenen Körper, unterscheidet sich aber von der Filixsäureschmelze durch die weitere Anwesenheit eines fünften Phenols, des Methylphloroglucinmethyläthers vom Schmp. 118—119° und einer Säure vom Schmp. 137°. Hieraus ergibt sich, daß die amorphe Säure ein größeres Molekül besitzt als die Filixsäure, und die Filixsäure in vielleicht glykosidartigem Verbande mit einer weiteren Säure umfaßt. Die pharmakologische Untersuchung des Extraktes hat A. Jaquet ausgeführt. Wie Kraft mitteilt, hat sich die amorphe Säure in einer Dosis von 0,5 g als Bandwurmmittel tadellos bewährt. Ihre Eigenschaft, sich in Lösung spontan zu spalten, erklärt auch die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Filixextrakte nach langem Lagern Filixsäure ausscheiden, eben infolge von Vermehrung derselben durch Zersetzung der amorphen Säure, und daß mit dem Lagern und dieser Ausscheidung vormals gute Extrakte nach und nach unwirksam werden.

## Fungi.

*Über die Bläuung gewisser Pilze;* von Gabriel Bertrand[1]). Gewisse Pilze aus der Gattung Boletus färben sich auf der frischen Schnittfläche vorübergehend blau. An dieser Blaufärbung ist eine Reihe von Körpern beteiligt. Zunächst ist in diesen Pilzen das Ferment Laccase enthalten, eine Oxydase, die Verf. auch aus dem Lackbaum isoliert hat. Das Chromogen ist ein in Alkohol löslicher, krystallinischer Körper, ein Säurephenol, dem Verf. den Namen „Boletol“ beigelegt hat und über dessen Eigenschaften er

1) Compt. rendus 133, 1233—36.

später näheres mitteilen wird. Bei der weiteren Untersuchung stellte sich aber heraus, daß die Laccase diesen Körper in Gegenwart von reinem Wasser nicht blau, sondern grün, manchmal schmutzig grau und selbst rötlich färbt. Eine reine Blaufärbung wird dagegen sofort erzielt, wenn man der Flüssigkeit eine geringe Menge eines Erdalkali- oder Alkalisalzes zusetzt. Das Mangan, welches die Laccase stets begleitet, ist allein nicht im stande, die Blaufärbung hervorzurufen, dagegen tritt die Blaufärbung stets ein, wenn neben dem Mangan nur die Spur eines Mg- oder K-Salzes vorhanden ist, welche bei längerer Aufbewahrung einer Laccaselösung aus dem Glas in diese übergeht. Die verschiedenen Färbungen bei Abwesenheit der Erdalkali- oder Alkalisalze erklären sich dadurch, daß das aus dem Boletol durch die Einwirkung der Laccase entstehende Chinonderivat rötlich, dessen Metallverbindungen dagegen blau gefärbt sind. Beim Ansäuern der blauen Lösung tritt infolgedessen ein Farbenumschlag in rötlich ein.

*Über die Extraktion des Boletols;* von Gabriel Bertrand[1]). Verf. hat das Boletol aus den Pilzen durch Extrahieren mit siedendem Alkohol, Fällen der alkoholischen Lösung durch Bleiacetat und Bleisubacetat etc. auf ziemlich umständliche Weise isoliert. Es besteht in krystallinischem Zustande aus feinen, lebhaft rot gefärbten, stickstofffreien Krystallen, deren stark verdünnte, wässerige Lösung goldgelb bis rein gelb gefärbt ist. Das Boletol, welches in den Pilzen nur in sehr geringer Menge — 5—10 g pro 100 kg — enthalten ist, ist in kaltem Wasser, desgleichen in kaltem Alkohol und kaltem Äther wenig, in den siedenden Lösungsmitteln dagegen sehr leicht löslich, ohne sich jedoch beim Erkalten wieder abzuscheiden. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß das Boletol, wie das Dioxyaceton, in zwei verschiedenen Molekularformen existiert, von denen nur die einfachere leicht löslich ist.

Über *Agaricus* sprach P. Siedler[2]) in der pharmazeutischen Gesellschaft zu Berlin. Die bei Riedel von Winzheimer dargestellte Agaricinsäure enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das Trocknen kann ebenso gut bei 100° wie bei 80—90° geschehen, nur schmelzen bei 100° die unteren Partien zunächst in ihrem Krystallwasser zu einer hornartigen, gelblichen Masse, die ein farbloses Pulver gibt und 1—2° niedriger schmilzt, als die reine Säure. Eine chemische Veränderung tritt nur in minimalem Umfange ein. Mit allem Vorbehalt sprachen Siedler und Winzheimer die Vermutung aus, daß die Agaricinsäure als Laktonkarbonsäure zu betrachten sei. Wegen seiner Löslichkeit soll an Stelle der freien Säure das neutrale Natriumsalz Verwendung finden, ebenso das neutrale Lithiumsalz, außerdem die basischen und neutralen Wismutsalze, die frisch in feuchtem Zustande noch Gerbsäure und Kampfersäure aufnehmen. Ferner wurde ein Wismutoxyjodidagaricinat hergestellt. Winzheimer erhielt auch einen Diäthylester der Agaricinsäure vom Schmp. 36—37° und einen Dimethylester vom

1) Compt. rendus 134, 124. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 64.

Schmp. 62—62,5°. Durch Erhitzen von p-Phenetidin und Agaricinsäure im offenen Gefäß oder Autoklaven wurde ein Di- und ein Monophenetidid gewonnen. Ersteres schmilzt bei 151°, letzteres bei 100°. Nimmt man die Kondensation im Druckrohr und bei 200° vor, so erzielt man ein Diphenetidid von Schmp. 99—100° und ein Monophenetidid vom Schmp. 69—70°.

*Die Dauerhefepräparate des Handels;* von Rud. Rapp[1]). Der therapeutische Wert der Hefe beruht nicht direkt auf den Lebensvorgängen derselben, sondern scheint durch ihren Gehalt an Enzymen bedingt zu sein. Da die alkoholische Gärung des Zuckers nicht, wie man früher glaubte, durch die Lebenstätigkeit der Hefezellen, sondern, wie Buchner zeigte, durch ein Enzym, die Zymase, bewerkstelligt wird, so muß die Erhaltung der Zymase für ein Verfahren, das medizinisch brauchbare Hefepräparate liefern soll, erste Bedingung sein. Für die Wirkung der Dauerhefe dürften ferner auch die in den Zellen vorhandenen proteolytischen Enzyme große Wichtigkeit besitzen, die Martin Hahn im Preßsafte aus Bierhefe nachgewiesen und mit L. Geret unter dem Namen Hefe-Endotrypsin ausführlich beschrieben hat. Für die therapeutische Verwendung ist endlich das Vorhandensein lebender Hefezellen in einem Hefepräparate keineswegs wünschenswert. Verf. hat die gegenwärtig bekanntesten Hefepräparate einem Vergleiche unterzogen, wie sie obigen Anforderungen entsprechen. Für medizinische Zwecke unbrauchbar, weil bei der Bereitung die wichtigsten Enzyme zerstört werden, sind die durch Extraktion der Hefezellen erhaltenen Mittel, wie Aubron, Siris, Wuk, Ovos etc. Es verbleiben die Präparate, welche im wesentlichen aus den Hefezellen selbst bestehen. Fünf solcher Mittel hat Rapp untersucht, und zwar, 1. Furonculine, 2. Levure de bière Sécurité, 3. Hefetabletten nach Prof. Roos, 4. Münchener Hefetabletten und 5. sterile Acetondauerhefe (Zymin). Den geringsten Wassergehalt besitzt die Acetondauerhefe, dann folgt Levure de bière Sécurité mit um zwei Drittel vergrößertem Wassergehalte. Die höchste Gärkraft kommt Acetondauerhefe zu, dann folgt Levure de bière Sécurité mit etwa halb so großer Gärwirkung; die übrigen Präparate zeigen überhaupt keine Gärkraft. Als praktisch steril und insbesondere frei von lebenden Hefezellen können nur die Acetondauerhefe und die Münchener Hefetabletten, welch letztere aber keine Gärkraft besitzen, bezeichnet werden. Levure de bière Sécurité enthält große Mengen lebender Hefe. Die verdauende Wirkung war am stärksten bei den Hefetabletten nach Prof. Roos, die aber gar keine Gärwirkung und große Mengen lebender Zellen aufweisen; dann folgt die Acetondauerhefe. Bakterizide Wirkung besitzen nur die Acetondauerhefe und Levure de bière Sécurité, welch letztere aber den Nachteil eines hohen Gehaltes an lebenden Hefezellen aufweist.

*Darstellung gärwirksamer, steriler Dauerhefe mittels Acetons.* D. R.-P. Nr. 135535 von Dr. R. Albert in Eberswalde. Brauerei-

1) Münchener med. Wchschr. 1902, 1494.

hefe wird nach Entfernung von Wasser durch Abpressen oder dergl, mit Aceton behandelt und von dem Aceton getrennt und befreit. Dabei werden auf 250 g Brauereihefe wenigstens 2 l Aceton verwendet. Die Entfernung des anhaftenden Acetons findet durch Behandlung mit Alkohol und Äther, getrennt oder in Mischung, statt. Das erhaltene Produkt wird auf einer aufsaugenden Unterlage, z. B. Filtrirpapier, ausgebreitet und liefert nach kurzer Zeit ein trocknes Pulver. Bringt man eine kleine Menge, z. B. 2 g des Präparates in 10 ccm einer 20 %igen Zuckerlösung, so entsteht augenblicklich eine Gärung [1]).

*Arsenhaltige Hefe,* welche überall da Anwendung finden soll, wo man bisher irgend ein anderes Arsenpräparat darreichte, stellen G. Frank und B. Laquer auf folgende Weise dar: Hefe wird auf arsenhaltigen Nährboden gezüchtet und die so erhaltene arsenhaltige organische Substanz nach bekannter Methode gereinigt und abgeschieden. Um eine an Arsen besonders reiche Hefe zu erhalten, wird dem Nährboden Arsen in steigenden Mengen zugeführt. Beispielsweise werden 30 l Bierwürze mit 60 g Natrium arsenicosum versetzt und dann unter Zusatz der vorher als widerstandsfähig gegen Arsenwirkung befundenen Hefe in einem Raume mit einer Temperatur von 25—30° längere Zeit der Gärung überlassen. Die Abscheidung der in der Hefe entstehenden organischen Verbindung erfolgt in der Weise, daß die Hefe gesammelt und so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen wird, bis das ablaufende Waschwasser keine Spur von Arsen nach den üblichen Methoden des Arsennachweises mehr enthält. Die so erhaltene arsenhaltige Hefe wird auf mehrere Gärgefäße verteilt, welche eine Nährflüssigkeit mit solchem Arsengehalte enthalten, daß auf je 30 l Bierwürze 120 g Natrium arsenicosum kommen, und längere Zeit bei 25—30° sich selbst überlassen, Die Isolierung der arsenhaltigen Hefe geschieht wieder, wie oben angegeben. Die gereinigte Substanz wird getrocknet und bildet dann ein gelb-grünliches geschmackloses Pulver, welches weder in Wasser, noch in Alkohol oder Äther löslich und fein pulverisierbar ist. Es enthält nach der Zahl der Gärungen, welche es durchgemacht, bis zu 0,3 % Arsen. (D. R.-P. 133269 [2]).

*Über Secale cornutum;* von W. van Rijn [3]). Verf. tritt der von Stoeder aufgestellten Behauptung, daß das wirksame Prinzip im Secale cornutum das Ergotinin sei, näher. Er bereitete sich nach der von Stoeder angegebenen Methode ein Fluidextrakt durch Ausziehen des entfetteten 0,3 % Ergotinin enthaltenden Mutterkornes mit 70 %igem Alkohol unter Zusatz von 20 % Glyzerin; es enthielt 0,260 % Ergotinin, gegenüber dem auf dieselbe Weise untersuchten Extr. Secal. corn. der holländischen Pharmakopöe mit 0,188 % Ergotinin. Im Gegensatze hierzu fand er im Ergotin Bombelon, welches genau derselben Prüfung unterworfen wurde, kein Ergotinin. Verf. schließt also: Die Wirksamkeit der ver-

1) Pharm. Ztg. 1902, 907. 2) ebenda, 609. 3) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 5.

schiedenen Mutterkornpräparate wird verschieden beurteilt. In Fällen von Blutungen erweist sich das Extrakt mit Ergotiningehalt wirksam, nicht minder aber auch das Ergotin Bombelon ohne Ergotinin. Daraus folgt, daß das Ergotinin nicht allein der wirksame Bestandteil des Mutterkornes sein kann, und daß beim Bestimmen der wirksamen Bestandteile dasselbe nicht allein in Frage kommen darf.

*Das aktive Prinzip des Secale cornutum* ist nach eingehenden Untersuchungen von L. Dohme und C. Crawford[1]) Kellers Cornutin, welches auf folgende Weise dargestellt wurde: Von dem Fluidextrakt wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Magnesia und Wasser verrieben. Die so erhaltene Mischung wird zwei Stunden mit reinem Äther ausgeschüttelt, der Äther abgeschieden und mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die gesammelten salzsauren Lösungen werden mit Ammoniak alkalisch gemacht und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Darauf werden die getrockneten ätherischen Lösungen abgedunstet und der Rückstand getrocknet. Derselbe hat den Verff. die spezifischen Wirkungen des Secale cornutum in ausgesprochener Weise gezeigt, während die alkalischen Mutterlaugen, denen das mehr oder weniger reine Cornutin entzogen wurde, keine Mutterkornwirkung mehr erkennen ließen. Auch der Extraktrückstand zeigte dieselbe nicht mehr, so daß die Verff. meinen, zur allgemeinen Wertbestimmung eines Mutterkornextraktes sei die Bestimmung des Kellerschen Cornutins durchaus ausreichend.

*Bestimmung des Cornutins im Secale cornutum;* von G. Fromme[2]). Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: „25 g (oder besser noch 30 g) trockenes Mutterkornpulver (mittelfein) werden in einem kleinen Perkolator, (als solchen kann man auch zylindrische Schütteltrichter von ca. 200 ccm Fassungsvermögen verwenden,) solange mit Petroläther erschöpft, bis einige Tropfen des zuletzt Ablaufenden auf Papier geträufelt nach dem Verdunsten keine Spur mehr hinterlassen. Darauf wird das Pulver auf glattem Papier zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 40° C. vom anhaftenden Petroläther befreit, in einer 300 g-Flasche mit 100 (oder bei 30 g Pulver mit 120) g Äther und einem Gemisch aus 1 g Magnesia usta und 20 g Wasser eine halbe Stunde lang unter häufigem kräftigen Schütteln maceriert, dann mit ca. 20—25 g Wasser tüchtig durchgeschüttelt und von dem überstehenden Äther soviel als möglich durch einen Wattebausch rasch abgegossen. Ist dieser Ätherauszug nicht ganz blank, so ist er mit ca. 15—20 Tropfen Wasser kräftig durchzuschütteln und einige Zeit beiseite zu stellen; es läßt sich alsdann bequem ein aliquoter Teil klar davon abwägen. Wenn nicht 80 g zu erhalten sind, begnügt man sich mit weniger; je 4 g entsprechen 1 g Pulver. 80 g, oder soviel man erhalten hat, werden nun mit 25—20—15 ccm $^1/_2$%iger

1) Amer. Journ. of Pharm. 1902, Nr. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 887.
2) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1902, Sept.

Salzsäure nacheinander ausgeschüttelt, eventuell noch mit weiteren kleinen Mengen — bis einige Tropfen von der letzten Ausschüttelung durch Meyers Reagens nicht mehr getrübt werden. Die vereinigten Ausschüttelungen werden in einer 200 g-Flasche in heißes, fas kochendes Wasser eingestellt, bis der Äther verdunstet ist, dann eventuell unter Zusatz von ca. 0,1 g Talkumpulver oder Kieselguhr noch heiß filtriert, das Filter wird mit heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach dem Erkalten mit q. s. Liqu. Amm. caust. eben übersättigt, dann nacheinander mit 30—20—10 ccm Äther oder mit weiteren kleinen Mengen davon ausgeschüttelt, bis 2 ccm der letzten ätherischen Ausschüttelung auf ca. 1—2 ccm Ac. sulfur. pur. geschichtet, nach einiger Zeit keine blaue Zone an der Berührungsfläche mehr zeigen. Die vereinigten, filtrierten Ätherauszüge werden im tarierten Erlenmeyer durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, schließlich gewogen.“ Eine vollständige Entfettung ist notwendig, weil sonst die sauren Ausschüttelungen einer Filtration bedürfen. Durch letztere ist aber häufig, wie Stoeder[1]) beobachtete, ein Verlust an Cornutin bedingt, da sich dasselbe als schwerlösliches Chlorhydrat bei längerem Stehen und auch schon bei langsamem Filtrieren krystallinisch ausscheidet. Bevor man an die oben geschilderte quantitative Untersuchung herantritt, empfiehlt sich, mit dem Mutterkorn nachstehende aufklärende Identitätsreaktion für Cornutin anzustellen: Von einem Mutterkornaufguß aus 1 g Mutterkorn, getrocknet und gepulvert, 20 g Wasser. 1 Tropfen Salzsäure werden 4 ccm = 0,2 Mutterkorn abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet, der Rückstand mit eisenhaltigem Eisessig (Eisessig mit einer Spur Ferrichloridlösung) aufgenommen und mit Schwefelsäure unterschichtet. Bei einem Mutterkorn von mindestens 0,2 % Kornutingehalt tritt eine intensiv blaue Farbenzone auf, bei geringerem Gehalt nicht, alsdann ist die quantitative Bestimmung überflüßig.

David Griffiths[2]) hat *eine neue Art Mutterkorn* aufgefunden Dieselbe kommt auf *Hilaria mutica* und *cenchroides* in Cachise Arizona vor. Die eigentümlich gekrümmten Sklerotien keimen in sehr kurzer Zeit und bilden schon nach 20 Tagen die reifen Perithecien. Der Verf. nennt den Pilz *Claviceps cinereum.*

*Die Widerstandsfähigkeit einiger Schimmelpilze gegen Metallgift;* von Carl Pust[3]).

## Gentianaceae.

*Das angebliche fette Öl der Gentianawurzel* wurde von C. Hartwich und W. Uhlmann[4]) als ein terpentinartiger klebriger Stoff erkannt, welcher sich unter dem Mikroskop nicht verseifen ließ. Die Menge dieses Körpers wurde zu 5,67 % bestimmt.

1) Pharm. Weekbl. 1901, Nr. 22.
2) Bull. of the Torrey Bot. Club 1901, 236; Bot. Centralbl. 1902, 44.
3) Jahrbücher f. wissensch. Bot. 1902, Heft 2; Apoth.-Ztg. 1902, 383.
4) Archiv der Pharm. 1903, 474.

## Gnetaceae.

Das Kraut von *Ephedra vulgaris* enthielt nach einer Untersuchung von E. R. Miller[1]) nur Pseudophedrin während Ephedrin nicht isoliert werden konnte.

## Gramineae.

*Über das Reservekohlehydrat in den Knöllchen von Arrhenatherum bulbosum;* von V. Harlay[2]). Der Stengel von Arrhenatherum bulbosum Gaud., einer Varietät von A. elatius, trägt auf seinen unteren Internodien kleine Knöllchen, die ein Kohlehydrat enthalten. Zur Isolierung desselben macerierte Verf. die zerriebenen Knöllchen mit einer 5%igen Bleizuckerlösung, preßte die Flüßigkeit nach 18 Stunden ab, filtrierte sie, entfernte das Blei durch Oxalsäure und diese durch $CaCO_3$, fällte die Flüßigkeit mit 90%igem Alkohol, filtrierte den Niederschlag ab, trocknete ihn über $H_2SO_4$ und reinigte ihn durch Auswaschen mit Alkohol. — Auf diese Weise wurde ein in Wasser lösliches, in starkem Alkohol unlösliches, weißes Pulver erhalten, welches Fehlingsche Lösung nicht, ammoniakalische Silbernitratlösung dagegen in der Hitze reduzierte, durch Jod nicht gebläut wurde, aus seiner wässerigen Lösung durch Barytwasser, nicht aber durch Kalkwasser oder Bleiessig gefällt wurde, bei 112° unter Schwärzung schmolz und das $\alpha[D] = -44{,}7°$ besaß. Bei der Hydrolyse mittelst stark verdünnter $H_2SO_4$ bei 100° entstand Lävulose. Das nicht hydrolysierte Produkt verhält sich also wie ein Polysaccharid der Lävulose; es wird in neutraler Lösung durch Erhitzen auf 100° nicht verändert. Dieses Kohlehydrat ist im Zellsaft der Knöllchen in gelöstem Zustande enthalten und kann durch Macerieren der Knöllchen mit Alkohol in Form stark lichtbrechender Sphärokrystalle gewonnen werden. Es ist in seinen Eigenschaften dem Phleïn und Graminin von Ekstrand und Johanson sehr ähnlich, wenn nicht mit diesen identisch, weshalb Verf. für das aus dem A. bulbosum Gaud. isolierte Kohlehydrat den Namen Graminin beibehält. Durch Speichel und Diastase wird das Graminin nicht verändert, durch die Fermente von Aspergillus niger dagegen schwach hydrolysiert. Das Graminin dient der Pflanze als Reservestoff, da auch der Saft der jungen grünen Triebe und der jungen unterirdischen Teile der Pflanze eine ähnlich hydrolysierende Wirkung besitzen. — Die frischen Knöllchen enthalten 7,5% Graminin, welches von einem reduzierenden Zucker (1,6%), wahrscheinlich einem Gemisch von Lävulose und Glukose, begleitet wird.

*Die Aufnahme von Arsen durch Gerste;* von S. H. Collins[3]). Der Verf. beabsichtigte, festzustellen, in welcher Form und auf welchem Wege Arsen durch Pflanzen aufgenommen wird, und in welcher Weise diese Erscheinung durch Phosphate beeinträchtigt wird. Es stellte sich indessen heraus, daß der benutzte Boden

1) Arch. d. Pharm. 1902, 485. 2) Compt. rend. 132, 423.
3) J. Soc. Chem. Ind. XXI, 221; durch Chem. Cntrbl. 1902, I, 1022.

Arsen enthielt, und daß Gerste erhebliche Mengen von Arsen enthalten kann. Die Bestimmung des Arsens wurde nach der Methode von Reinsch ausgeführt. Der Verf. will die Versuche wiederholen.

### Haemodoraceae.

*Lachnanthes tinctoria, Ell.*, eine nordamerikanische Pflanze, wird neuerdings gegen Schwindsucht empfohlen. Nach E. M. Holmes[1]) kommt Lachnanthes tinctoria von Massachusetts bis Florida und auch auf Kuba vor. Sie ist eine Sumpfpflanze und hat infolge ihrer Zugehörigkeit zu den Haemodoraceae entfernte Ähnlichkeit mit den Iridaceae. Sie besitzt schmale, reitende Blätter, eine fasrige Hauptwurzel mit dünnen Nebenwurzeln. Diese letzteren haben 1—2 mm im Durchmesser, sind 1—2 Zoll, auch mehr lang und von dunkelroter Farbe. Im Handel befindet sich die getrocknete Pflanze mit Blüten oder auch mit Früchten. Der Stengel ist $1^{1}/_{2}$—$2^{1}/_{2}$ Fuß hoch, unten glatt, oben behaart. Der Blütenstand ist anfangs gedrängt, doldenartig, später mehr ausgebreitet. Die sechs Blumenblätter sind aussen stark behaart, innen glatt, von gelber Farbe, Staubblätter drei. Unter dem Namen *Gyrotheca capitata* Salisb. wird diese Pflanze in Bretton & Browns Illustrated Flora of the Northern United States (Newyork 1891) Vol. I, pag. 443 genau beschrieben.

### Hamamelidaceae.

In einer historischen Studie weist Ludovic Legré[2]) das *„Eingeburtsrecht“ von Styrax officinalis in der Provence* nach. Styrax officinalis ist eine Pflanze disjunkter Verbreitung. Sie wächst an den kleinasiatischen Küsten, den anliegenden Inseln sowie in Kreta und Griechenland, kommt ferner in Dalmatien und im Ager romanus und endlich in Südfrankreich zwischen Toulon und Fréjus vor. Indessen wurde letzterer Fundort bezüglich seiner Autochthonie vielfach angezweifelt, und es lagen bestimmte Angaben vor, wonach die Pflanze durch de Peiresc (1580—1637) dort eingeführt worden sei. Durch Heranziehung einer Stelle aus dem „Stirpium adversaria nova“ von Pena und Lobel beweist der Verf., daß die Pflanze schon 1570 dort wuchs, wo sie sich heute findet, daß sie also schon 10 Jahre vor Peirescs Geburt dort vorhanden war. Demnach kann an dem Indigenat von Styrax officinalis in Südfrankreich kein Zweifel mehr obwalten.

### Hippokastanaceae.

*Über Untersuchung und Verwertung von Roßkastaniensamen;* von E. Laves[3]). Die Roßkastaniensamen sind bisher meist achtlos fortgeworfen, obgleich ihr Nährwert ebenso hoch ist wie der des Getreides; sie enthalten im Mittel gegen 8% Proteïn, 7%

---

1) Pharm. Journ. Febr. 8, 1902; Pharm. Ztg. 1902, 261.
2) Bot. Ztg. 1901, 345. 3) Vortrag, Apoth.-Ztg. 1902, 672.

Rohfett, 77% stickstofffreie Extraktivstoffe, 2,6% Asche. Verf. hat die Samen in den verschiedenen Entwickelungsstadien geprüft, mit besonderer Berücksichtigung der einzelnen Kohlehydrate, er beschreibt die Schwierigkeit der genauen Analyse durch die Gegenwart glykosidischer Körper. Saponinartige Substanz von kratzendem Geschmack und Bitterstoff in den Samen machen den Genuß derselben unmöglich. Von den verschiedenen Vorschlägen, diese Bestandteile so zu entfernen, daß der hohe Nährwert der Samen möglichst erhalten bleibt, hat sich nur das Flüggesche Patent als rationell und brauchbar erwiesen. Flügge läßt die gepulverten Samen mit Alkohol extrahieren und erhält ein weißliches, geschmackloses Kraftnährpulver von sehr hohem Eiweiß- und Phosphorsäuregehalt. Das alkoholische Extrakt enthält als wichtige, medizinisch wirksame Prinzipien reichlich saponinartige Substanz und Phenolabkömmlinge; das Extrakt soll gegen Rheumatismus und Hautaffektionen mit Erfolg angewandt werden. Die Ausnutzung dieses Patentes ist der erste Schritt zur besseren Verwertung der Roßkastaniensamen, welche bisher fast nur zur Wildfütterung, zur Darstellung technischer Stärke und als Waschmittel Verwendung fanden. Ein anderes zum Patent angemeldetes Verfahren des Verf. erzielt einerseits die Herstellung eines entbitterten Futtermittels, andererseits die vollständige Umsetzung der Kohlehydrate, einschließlich der in Glykosidbindung vorhandenen, in Spiritus. Die Ausbeute beträgt aus 100 kg Roßkastaniensamen 25 l Alkohol (gegenüber dem Höchstbetrage bisheriger Versuche von 6,33 l). Die Rentabilität ausgewachsener Roßkastanienbäume ist somit sehr groß; nach den Schätzungen des Redners ca. 400 Mark pro Hektar jährlich.

*Extractum Hypocastani und Saponine.* Das Roßkastanienextrakt wird bei der Gewinnung des Kastanienmehles der Roßkastanien zum Zwecke der Volks- und Krankenernährung gewonnen, nachdem dieselben vollständig entbittert sind[1]. Bei der Entfernung der Bitterstoffe aus denselben wird eine alkoholische Lösung eines Gemisches, welches zum größeren Teile aus Glykosiden besteht, erhalten, diese eingedickte Lösung stellt das Extractum Hypocastani dar. In letzterem sind nach Analysen von Laves[2] 70% Glykoside enthalten, worunter 36% Saponine. Die Konsistenz des Extraktes ist dickflüssig, die Farbe hellbraun, charakteristisch ist der bittere Geschmack. Mit Wasser entsteht eine schäumende Emulsion. Da die Saponinsubstanz erfahrungsgemäß von therapeutischer Wirkung ist, der in den Roßkastanien enthaltenen Saponinsubstanz dagegen schädigende Wirkungen, welche den meisten der bisher bekannt gewordenen Saponinen zukommen, fehlen, so leuchtet ohne Weiteres ein, daß diesem Präparat eine große Heilwirkung zukommen muß. In der Tat hat das Roßkastanienextrakt bei schmerzhaften Affektionen der Hautdecken, wie Neuralgien und Rheumatismus, sich bewährt.

1) siehe oben. 2) Pharm. Centralh. 1902, 54.

*Zum Nachweise des Kastanienextraktes in Gerbebrühen* schlägt Jean[1]) vor, die betreffenden Brühen im Scheidetrichter mehrmals mit Jodsäurelösung und Schwefelkohlenstoff auszuschütteln. Durch Kastanienholzextrakt wird eine gewisse Menge Jod frei gemacht, während bei Eichenholzextrakt, Quebracho, Rhizophora Mangle, Mimosarinde, Sumach, Mastixbaum, Färbersumach u. a. diese Reaktion nicht eintritt. Nur Campeche macht hiervon eine Ausnahme und setzt auch eine geringe Menge Jod in Freiheit. Färbt sich also der Schwefelkohlenstoff violett, so ist Kastanienholzextrakt zugegen. 1 T. frei gewordenes Jod entspricht 6,25 T. trockenem Kastanienholzextrakt. Man kann also annähernd den Gehalt an Kastanienholzextrakt bestimmen. Eichenholzextrakt soll oft mit Kastanienholzextrakt versetzt sein.

## Hippocrataceae.

*Über einen krystallisierenden Körper aus den Blättern von Salacia fluminensis;* von H. Thoms[2]). Verf. erhielt von Th. Peckolt aus Rio de Janeiro einen aus der wässerigen, mit Bleiacetat behandelten Lösung des alkoholischen Extraktes der Blätter von Salacia fluminensis (Hippocrataceae) durch Abdampfen gewonnenen krystallisierenden Körper, der in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther unlöslich ist. Aus alkoholisch-wässeriger Flüssigkeit läßt sich der Körper ausgezeichnet krystallisiert erhalten; er schmilzt bei 186—187°, ist optisch inaktiv und bleibt es auch beim Zusatz von Borax. Beim Acetylieren liefert der Körper ein bei 171° schmelzendes Hexacetylderivat. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$. Zusammensetzung und Verhalten des Körpers sprechen für seine Identität mit Dulcit.

Eine umfangreiche Arbeit von Felix Eugen Fritsch[3]) behandelt das *Vorkommen von Kautschuk bei den Hippocrataceen.* Der Verf. hat gleichzeitig anatomisch-systematische Untersuchungen von Blatt und Achse bei derselben Familie angestellt.

## Lauraceae.

*Über die Bildung des Kampfers im Kampherbaum;* von A. Tschirch und H. Shirasawa[4]). Der Kampfer ist das Umwandlungsprodukt eines ätherischen Öles, welches in Ölzellen gebildet wird. Diese Ölzellen finden sich in allen Teilen des Baumes und entstehen schon frühzeitig. Die ersten Anlagen lassen sich schon unmittelbar unter dem Vegetationspunkte nachweisen. In diesen ersten Anlagen der Ölzellen findet sich aber kein ätherisches Öl. Zunächst ist die Zelle von einer körnig-schaumigen Masse erfüllt. Dann entsteht eine der primären Membran aufgelagerte Schleimmembran. Diese verschmilzt in ihren innersten Teilen mit dem Plasma zur resinogenen Schicht. In dieser entsteht erst das

1) Chem. Ztg. 1902, 1004. 2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, 142.
3) Bot. Centralbl. Beihefte 1902, 283. 4) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 297; Arch. d. Pharm. 1902, 257.

Sekret, das „ätherische Öl". Dieses Öl besitzt eine gelbe Farbe und behält dieselbe lange. Später und zwar oft erst jahrelang nach der Entstehung des Sekretes, wird das gelbe Öl farblos und ist nunmehr sehr viel leichter flüchtig, als in dem vorigen Stadium. Es hat aber jetzt die Fähigkeit zu krystallisieren erhalten, und so findet man denn in den Zellen oft unregelmäßige, helle Krystallmassen. Diese Krystallmassen sind Laurineenkampfer. Das in den Ölzellen gebildete sehr leicht flüchtige, farblose Öl durchdringt offenbar den ganzen Holzkörper und sein Dampf gelangt daher auch in dessen Spalten und Höhlen. Hier sind nun die Bedingungen für die Krystallisation besonders günstig, und so findet man denn vornehmlich in den Spalten des Holzkörpers reichliche Kampferabscheidungen. Dieselben sind aber nicht an dieser Stelle gebildet. Sie finden sich nicht an primärer, sondern an sekundärer Lagerstätte. Die Kampferbildung erfolgt nur in den Ölzellen. Diese Ölzellen fehlen in den allerjüngsten Teilen der Pflanze, reichlich aber schon in älteren Blattanlagen und den Schuppen der Knospen. Im Holzkörper treten die Ölzellen erst ziemlich spät auf. Sie fehlen im einjährigen Holze oft ganz treten aber im zweiten Jahre bereits ziemlich zahlreich auf.

*Falsche Kotorinde aus Bolivien;* von C. Hartwich[1]). Die neue Rinde ist ein 1,1 cm dickes, flachrinnenförmiges Stück von brauner Farbe, aussen glatt, wenig höckerig, innen grobstreifig und etwas dunkler. Bruch körnig. Geruch stark aromatisch, der schwer zu beschreiben ist. Geschmack ähnlich, dabei an Zimt erinnernd. Der Querschnitt zeigt, daß die Droge ausschließlich aus sekundärer Rinde besteht. Die primäre Rinde ist durch Borkebildung abgeworfen worden. In den äußeren Teilen des Querschnittes sind Bast und Markstrahlen schwer zu unterscheiden, da eine ziemlich starke Sklerose des Parenchyms eingetreten ist. Die Steinzellen sind deutlich geschichtet und porös. Besonders bemerkenswert ist, daß die Zellen der Markstrahlen in erster Linie sklerosiert sind. Die Markstrahlen erweitern sich auch stellenweise. Weiter nach innen werden die Gruppen von Steinzellen spärlicher und fehlen endlich ganz. In diesen inneren Partien erscheint der Bast deutlich geschichtet aus tangentialen Gruppen zusammengefallener Siebröhren und Parenchym mit Ölzellen. Bastfasern fehlen. In den Zellen der Markstrahlen und in denen des Bastparenchyms finden sich spärlich Nadeln und schlanke Rhomben von Kalkoxalat. Es erscheint nicht zweifelhaft, daß die Rinde von einer Lauracee abstammt, obgleich wichtige Merkmale, die den Rinden dieser Familie sonst zukommen, aus Mangel an Material außer Berücksichtigung bleiben mußten, nämlich der gemischte sklerotische Ring der primären Rinde mit seinen Eigentümlichkeiten und die gewöhnlich einseitig verdickten Korkzellen. Etwas erschwert wird die Ableitung von der genannten Familie

1) Schweiz. Wochschr. f. Chem. und Pharm. 1902, 18.

durch das Fehlen von Bastfasern, die sonst so häufig vorkommen, aber z. B. bei Laurus fehlen.

*Cortex Cinnamomi.* Seit 1892 sendet China eine *Cassia lignea* nach Europa, die fortgesetzt zwischen Händlern und Konsumenten zu den größten Differenzen führt. Diese Cassia besteht nicht, wie früher, aus der dünnen, hellen inneren Rinde mit kräftigem Geruch nnd Geschmack, sondern aus einer dicken, beschlagenen Borke mit dumpfigem Geruch, die die gebrauchte Bezeichnung „selected“ nicht im Entferntesten verdient. Es sind alle Anstrengungen gemacht worden, darin Wandel zu schaffen; allein es besteht vorläufig keine Aussicht, die Qualität wieder auf die frühere Höhe zu bringen. Im Jahre 1892 waren durch anhaltenden starken Frost große Flächen der alten Cassia-Pflanzungen zerstört worden. und um diesen Ausfall einigermaßen auszugleichen, sollen die Cassia-Produzenten zu dem Mittel gegriffen haben, anstatt, wie bisher, nur die innere Rinde von 7- bis 8jährigen Pflanzen, die ganze Rindenschicht von 5- und 4jährigen zu ernten, wodurch sie die Qualität nach und nach auf die jetzige mangelhafte Beschaffenheit gebracht hätten [1]).

## Lichenes.

*Beitrag zum Vorkommen von Flechten auf offizinellen Rinden (Cortex Mezerei);* von Em. Senft[2]). Die Stammrinde von Daphne Mezereum L. bildet nach A. v. Vogl 2 bis 3 cm breite, höchstens 1 mm dicke, äußerst zähe biegsame Bänder, die auf der Außenfläche zerstreute Blattnarben und Knospen zeigen und von einem glänzend-rötlichbraunen, dünnen, längs- und querrunzeligen, nicht selten mit punkt- oder linienförmigen Flechtenapothecien besetzten Korke bedeckt sind. Verf. beschreibt diese Flechte, welche seines Wissens nur auf Cortex Mezerei vorkommt, und zwar konstant, eingehender. Es ist Microthelia analeptoides Bayl, Pyrenocarpeae. Die Kruste ist unterrindig, nicht hervortretend, meist nur durch eine etwas blassere Farbe vom Periderm verschieden und undeutlich begrenzt. Die Früchte sind zerstreut, hervorbrechend, elliptisch verzogen, 0,1 bis 0,2 mm breit und bis 0,4 mm lang, schwarz, schwach glänzend, mit eingedrückter, durchbohrter Mündung, gewöhnlich vereinzelt, selten zu 2 bis 3 beisammen, jedoch nie ein Stroma bildend. Am Querschnitt zeigt sich ein abgeflachtes, braunes, unvollkommenes Gehäuse, welches den Fruchtkern überdeckt. Die Sporen, welche zu 8 in länglichen, walzlich-keuligen, ziemlich dickwandigen Schläuchen vorkommen, sind sohlenförmig, 3 bis 4 $\mu$ dick und 12 bis 15 $\mu$ lang, anfangs hyalin, später grünlich und zuletzt grünlichgrau, jedoch nie braun wie bei anderen Mikrothelien. Die Füllfäden sind unverzweigt, oben etwas erweitert und zeigen im Anfange, besonders nach Zusatz von Kalilauge, eine deutliche Gliederung; bald zerfließen sie zu Schleim. Die

1) Handelsbericht von Gehe & Co. 1902, April.
2) Ztschr. d. allg. österr. Ap.-Ver. 1902, 626.

neben den Früchten auf der Kruste stets zahlreich vorkommenden Pykniden sind stets klein, erst mit der Lupe als kleine schwarze Pünktchen sichtbar und schließen unzählige 9 bis 13 μ lange und etwa 2 μ breite, an den Enden abgestutzte, grünlich schimmernde und mit Öltröpfchen erfüllte Styloporen ein.

*Beiträge zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;* von O. Hesse[1]). *Usnea plicata* von javanischen Chinarinden lieferte in der Hauptsache d-Usninsäure $C_{18}H_{16}O_7$, ferner *Usnarsäure* $C_{30}H_{22}O_{15}$, die Verf. bereits früher beschrieben hat, und *Plikatsäure* $C_{21}H_{36}O_9$ in weißen, atlasglänzenden, bei 133° schmelzenden Blättchen. Sie ist in Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Wasser nicht löslich. Die Plikatsäure ist zweibasisch *Ramalina cuspidata* lieferte auch eine neue Säure in kleinen, weißen, bei 218° schmelzenden Nadeln, die der Verf. als *Kuspidatsäure* bezeichnet. Sie scheint die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_{10}$ zu haben. *Thamnolia vermicularis*, eine auf dem Karaljoch (Vorarlberg) gesammelte Flechte, lieferte *Thamnolsäure* $C_{20}H_{18}O_{11}$. Diese wird durch Kochen mit Barytwasser in Thamnolinsäure, Kohlensäure und Methylalkohol gespalten: $C_{20}H_{18}O_{11} + 3\,H_2O = C_{16}H_{20}O_7 + CH_4O + 3\,CO_2$. Aus der vom ausgeschiedenen Barýumkarbonat getrennten Lösung wird durch Salzsäure und Äther die *Thamnolinsäure* $C_{16}H_{20}O_7$ abgeschieden und bleibt bei der Ätherdestillation in langen farblosen Nadeln zurück. — Thamnolsäure wurde auch in sehr geringer Menge in *Cladonia Floerkeana* gefunden. — *Cladonia uncinata*, bei Todtmoos gesammelt, lieferte als neu die *Uncinatsäure* $C_{18}H_{28}O_9$ als blendend weißes, bei 212° schmelzendes Krystallpulver.

*Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;* von O. Hesse[2]). *Alectoria jubata var. implexa* aus Tirol sollte nach einer früheren Mitteilung Hesses Alektorsäure enthalten, während Zopf Salazinsäure fand. Die erneute Untersuchung hat ergeben, daß diese Flechte neben der Alektorsäure $C_{28}H_{24}O_{15}$ noch *Bryopogonsäure* $C_{28}H_{22}O_{14}$ enthält. Das Gemenge dieser Säuren erhielt Zopf bei seiner Extraktionsmethode und hielt es für Salazinsäure. *Parmelia acetabulum* enthält *Salazinsäure*, deren Formel H. nunmehr zu $C_{30}H_{24}O_{16}$ feststellt. Durch Kalilauge wird die Salazinsäure rasch gespalten, es entstehen rubidinsaures und kohlensaures Kalium unter Rotfärbung und schließlich scheidet sich *rubidinsaures Kalium* in roten prismatischen Krystallen aus. Die Rubidinsäure kann man durch verdünnte Salzsäure als feurig rote, flockige Masse in Freiheit setzen:

$$\underset{\text{Salazinsäure}}{C_{30}H_{24}O_{16}} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Rubidinsäure.}}{C_{28}H_{24}O_{12}}$$

*Gyrophora polyphylla* enthält, wie schon Zopf fand, *Umbilicarsäure* $C_{25}H_{22}O_{10}$, nebenbei aber auch *Gyrophorsäure* $C_{16}H_{14}O_7$. — In den Apothecien von *Blastenia percrocrata*, einer seltenen, anscheinend nur in Tirol vorkommenden Flechte wollte Bachmann

1) Journ. f. prakt. Chem. 1901, 62, 430. 2) Ebenda 1901, 63, 522.

Emodin und Chrysophansäure gefunden haben. Die mikroskopische Prüfung des Farbkörpers ergab, daß es sich um *Blastenin* handelt.

*Beiträge zur Kenntnis der Flechten und ihrer Bestandteile;* von O. Hesse[1]). *Usnea certina* von javanischen Chinarinden enthielt d-Usninsäure, Usnarsäure, Parellsäure und Ceratin. *Usnea barbata florida* und *Usnea barbata hirta*, beide von zeylonischen Chinarinden, lieferten d-Usninsäure, Usnarsäure, Barbatinsäure und Barbatin. Bezüglich der durch Spaltung der Usninsäure beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd enstehenden *Usnidinsäure* stellt Verf. fest, daß derselben nicht die ihr beigelegte Formel $C_{18}H_{18}O_8$ zukommt, sondern $C_{14}H_{14}O_6$. Sie krystallisiert in hübschen weißen Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$. *Haematomma coccineum* var. abortivum, diese seltene Flechte wurde auf einem Buntsandsteinfelsen im Schwarzwalde gesammelt. Sie enthält eine neue Säure, die *Coccinsäure* $C_{21}H_{16}O_{10}$, welche aus heißem Eisessig in feinen weißen Nädelchen krystallisiert. Die alkoholische Lösung derselben wird durch Eisenchlorid königsblau gefärbt. — Ferner wurden aus dieser Flechte isoliert Hämatommin und das damit isomere *Hämatommidin*. Das Hämatommin $C_{20}H_{32}O_2$ bildet ein weißes, bei 143—144° schmelzendes Krystallpulver, das Hämotommidin krystallisiert in kleinen weißen Nadeln vom Schamp. 194—196° — *Psora testacea, lucida* und *Limprichtii* erwiesen sich in chemischer Beziehung ohne Interesse.

*Über Flechtenstoffe;* von W. Zopf[2]). *Lepraria latebrarum* von den Südtiroler Alpen, aus der Sächsischen Schweiz und aus dem Harz, lieferte stets Roccellsäure, Atranorsäure und das beim Kauen intensiv bitter schmeckende Leprarin, welches aus Chloroform in tafelförmigen Prismen krystallisiert. Aus *Ramalina thrausta* von Fichten bei St. Anton in Tirol wurde Usninsäure erhalten, ebenso aus anderen Ramalinaarten, desgl. aus *Alectoria tarmentosa*, einer Bartflechte von alten Weißtannen im Oberharz, und von *Cladonia deformis* auf Gneißblöcken bei St. Anton am Arlberg. *Lecanora epanora*, eine winzige, schwefel- bis zitronengelbe Krustenflechte an Glimmerschiefer in Tirol, enthält neben dem schon in einer ganzen Reihe von Flechten nachgewiesenen Zeorin einen gelben Farbstoff, das *Epanorin*. Dasselbe ist in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich. Zu einer näheren Untersuchung reichte die geringe Menge Material nicht aus. Aus *Evernina furfuracea* und ebenso aus *Parmelia olivetorum* wurde ein neuer Körper erhalten, den Verf. als *Olivetorsäure* bezeichnet. Sie hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{36}O_8$, ist in Äther und Alkohol reichlich, in Chloroform und Benzol schwer löslich. Aus der Lösung von Alkalikarbonaten treibt die Olivetorsäure Kohlensäure aus, sie hat also den Charakter einer echten Säure.

*Beiträge zur Kenntnis der Flechtenstoffe;* von W. Zopf[3]).

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1902, 65, 537.
2) Liebigs Ann. d. Chem. 1900, 313, 317.
3) Ann. d. Chem. 1902, 324, 39.

*Cetraria cucullata* lieferte eine neue, bis jetzt unbekannte Flechtensäure, die *Protolichesterinsäure* $C_{18} H_{32} O_5$. Sie krystallisiert aus Benzol in rhombischen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 103—104° schmelzen. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler wird sie in Lichesterinsäure umgewandelt. Auch aus Cetr. chlorophylla, complicata und islandica konnte Verf. die Protolichesterinsäure isolieren. *Usnea cornuta* von Sandsteinfelsen des Teutoburger Waldes ist die kleinste deutsche Usneaart. Sie enthält Usninsäure und die von Hesse auch aus verschiedenen anderen Usneaarten isolierte Usnarsäure. — Auch aus *Parmelia sinuosa*, einer sehr seltenen Laubflechte aus dem Schwarzwalde, die durch einen grünlichgelben, mit schwefelgelblichen Randsoredien und zahlreichen schwarzen Rhizoiden ausgestatteten Thallus ausgezeichnet ist, wurde Usnarsäure erhalten. *Urceolaria scruposa* sollte nach älteren Untersuchungen von Weigelt *Patellarsäure* enthalten, was später von anderen Forschern bestritten wurde. Zopf konnte jedoch die Angaben Weigelts bestätigen. Die Patellarsäure krystallisiert in flachen Täfelchen, die zu Rosetten zusammengelagert sind, schmilzt bei 165° und wird durch Chlorkalklösung blutrot, durch Barytwasser intensiv blau gefärbt. Die Zusammensetzung derselben konnte wegen Mangel an Material noch nicht ermittelt werden.

## Liliaceae.

*Über Aloë, insbesondere leberfarbige Kap-Aloë (Uganda-Aloë)*; von Georg Weigel[1]). Seit etwa 2 Jahren befindet sich außer der offizinellen Kap-Aloë eine andere afrikanische bezw. Kap-Aloësorte unter dem Namen „Uganda-Aloë" im Handel, die in letzter Zeit in größeren Posten auf den Markt gelangt ist. Sie hat im Äußeren mehr den Charakter der Leber-Aloë. Verf. hat kürzlich eine Probe dieser Aloësorte aus einer größeren Partie, von der Mosselbay eingeführt, untersucht und zum Vergleich einige andere Aloëproben herangezogen. Die Uganda-Aloë brach leicht in großmuschelige Stücke, hatte eine gelblich-braune Farbe und ein undurchsichtiges, glänzendes Aussehen. Die weitere Prüfung ergab folgendes:

| | Wasserlösliches Extrakt | Asche | Wasser bei 100° |
|---|---|---|---|
| Uganda-Aloë . . . . . . . | 43,48 | 0,72 | 8,74 |
| Kap-Aloë (offizinell) . . . . | 66,80 | 0,9 | 9,30 |
| Curaçao-Aloë (durchsichtig) . . | 72,44 | 2,4 | 7,74 |
| „ „ (leberfarbig) . . | 71,26 | 1,6 | 9,32 |

Der Gehalt an wasserlöslichem Extrakt ist hiernach in der Uganda-Aloë ein niedriger. Die Salpetersäureprobe des Arzneibuches hielt die Probe aus; sie wäre also der offizinellen Aloë als

1) Pharm. Centrh. 1902, 431.

gleichwertig anzusehen, wenn das D. A.-B. nicht ausdrücklich nur die von afrikanischen Aloësorten stammende, schwarz-braune, durchsichtige Kap-Aloë zuließe. Jedenfalls kann die Uganda-Aloë aber zur Herstellung des wässerigen Extraktes Verwendung finden. Sollten sich die Voraussagungen der Händler bestätigen, nach denen dunkle, glasige Kap-Aloë später überhaupt nicht mehr zum Versand gelangen soll, dann würde gegen die Zulassung der Uganda-Aloë nichts einzuwenden sein. Hierauf könnte bei der Herausgabe eines Nachtrages zum D. A.-B. Rücksicht genommen werden. Die Prüfungsvorschriften für Aloë wünscht Verf. durch Aufnahme von Vorschriften für quantitative Gehaltsbestimmungen zu erweitern. Als Maximum für Asche wären 1 bis 1,5%, für Feuchtigkeit bei 100° 7 bis 9% und als Minimum für wasserlösliches Extrakt 40 bis 50% festzusetzen.

*Weitere Mitteilungen über die Aloë;* von A. Tschirch[1]). Die Kap-Aloë wird ausschließlich von Aloë ferox Miller gewonnen. Diese Art findet sich im ganzen südlichen und südöstlichen Kaplande, öfters dichte Bestände bildend. Sehr häufig wird sie auch zur Einzäunung von Feldern oder als Grenzzaun zwischen Besitzungen angepflanzt. Der Stamm erreicht eine Höhe von 2—3 m und ist gewöhnlich von den vertrockneten alten Blättern dicht bekleidet. Aus der endständigen Blattrosette erhebt sich im Mai oder Juni ein in mehrere Arme verzweigter leuchterförmiger Blütenschaft. Die Blätter sind nicht nur am Rande, sondern meistens auch sowohl auf der oberen als der unteren Seite mit scharfen Dornen besetzt. Dieser Charakter ist jedoch nicht beständig, und es ist wohl zum Teil diesem Variieren zuzuschreiben, daß verschiedene Arten von Aloë unterschieden worden sind, wo es sich nur um eine handelte. Es finden sich nämlich Pflanzen, welche sowohl auf den Flächen bewehrte, als daselbst ganz unbewehrte Blätter tragen. Andere Arten von Aloë, deren noch mehrere in denselben Distrikten vorkommen, werden nicht zur Erzeugung der Droge verwendet, und zwar aus folgenden Gründen: der Saft der anderen in denselben Landstrichen wachsenden Arten ist viel dünnflüssiger und liefert infolge dessen eine zu geringe Ausbeute. Außerdem aber sind die Dornen der Blätter für die Gewinnungsmethode von Wichtigkeit, denn Blätter, welche nicht reichlich mit Dornen versehen sind, lassen sich nicht zur Saftgewinnung so bequem aufeinander stapeln, sondern gleiten auseinander. Daher wird eben, wenigstens in der Gegend der Mosselbay, nur Aloë ferox verwendet. Die Gewinnung des Saftes geschieht noch immer nach der alten primitiven Methode. Eine flache Vertiefung im Boden wird mit einer Ziegen- oder (womöglich) Pferdehaut bedeckt und die abgeschnittenen Blätter werden rings herum zu einem kuppelartigen Bau von 1 m Höhe aufgepackt. Nach einigen Stunden werden die Blätter einfach bei Seite gestoßen und der ausgelaufene Saft in ein Gefäß gegossen, das meist ein leerer

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 257.

Petroleumbehälter ist. Am Abend wird dann der Saft in eisernen Töpfen über freiem Feuer ziemlich achtlos eingekocht. Diesem Umstande verdankt die Droge ihre dunkle glasige Beschaffenheit. Das Eintrocknen über freiem Feuer ist eine sehr beschwerliche Arbeit, denn es muß fortwährend gerührt werden, um das Anbrennen zu verhindern. Wird nicht genügend gekocht, so läuft die Masse nachher zusammen, kocht man zu lange, so findet leicht Anbrennen statt. Aus diesem Grunde scheinen viele der Aloë-Sammler es jetzt vorzuziehen, den Saft an Fabriken zu verkaufen, anstatt ihn selbst einzukochen. Neuerdings hat nämlich ein Unternehmer die Sache insofern verbessert, als er von den Eingeborenen den Saft kauft und ihn in flachen Holztrögen an der Sonne eintrocknen läßt, nachdem er einer gelinden Gärung überlassen wurde. Diese neue Sorte kommt unter der Marke „Crown-Aloë" in den Handel. Diese neue Sorte, welche zuerst unter dem Namen Uganda-Aloë in den Handel kam, sieht zwar ganz anders aus wie Kap-Aloë ist aber viel besser und hat entschieden eine Zukunft.

*Glänzende Curaçao-Aloë;* von P. van der Wielen[1]). Die Droge, welche Verf. näher untersucht hat, stammte von der Firma Brocades & Stheeman zu Meppel. Die Aloë bestand aus schwarzen glänzenden Stücken, einige darunter hatten eine mehr leberartige Farbe. Ein dünnes Schüppchen erschien unter dem Mikroskope gleichmäßig gelb gefärbt. Krystalle wurden, selbst mit Hilfe von polarisiertem Licht nicht gefunden, während in einer Probe nicht glänzender Curaçao-Aloë die Anwesenheit von Krystallen mit Leichtigkeit festgestellt werden konnte. Der Glanz der Aloë hängt also nicht ab von der Anwesenheit der Aloïnkrystalle. Die chemische Untersuchung dieser glänzenden Curaçao-Aloë hat gezeigt, daß 1., die qualitativen Reaktionen große Übereinstimmung zeigen mit der glanzlosen Curaçao-Aloë, daß aber das Emodin nicht oder fast nicht frei darin vorkommt und 2., daß man es mit einer Droge zu tun hat, die nicht mit anderen Stoffen (fremden Harzen und anorganischen Zumischungen) verfälscht ist. Die Bestandteile der glänzenden Curaçao-Aloë sind (auf wasserfreies Material berechnet): Wassergehalt 10,0%, Aschengehalt 2,09%, in Wasser lösliche Substanz 66,87%, in Alkohol 98,06%, in Äther (1 : 25) lösliche Substanz 1,04%, in Chloroform (1 : 25) lösliche Substanz 0,62%, in Schwefelkohlenstoff (1 : 25) löslich 0,42%, Harzgehalt mehr als 30%, Aloïngehalt 16,4%, Schmelzpunkt des Aloïns 149°.

*Über ein löliches Oxyanthrachinonglykosid aus Barbadosaloë;* von E. Aweng[2]). Ein ähnliches Doppelglykosid, wie Verf. aus Frangula- und Sagradarinde dargestellt hat, hat derselbe auch aus der Barbadosaloë erhalten. Das Doppelglykosid ist wie die analogen Glykoside in Wasser löslich und gibt ausgesprochene Oxyanthrachinonreaktion. Die nähere Untersuchung des Glykosides sowie eines andern Körpers, den Verf. ebenfalls aus der Barbadosaloë erhalten hat und vorläufig Pseudoemodin nennt, steht noch aus.

1) Pharm. Weekblad 1902, Nr. 1. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 422.

*Zur Identifizierung von Aloë und deren Nachweis in pharmazeutischen Präparaten* kann man sich nach E. Léger[1]) sowohl der Klungeschen Reaktion bedienen, als auch einer Farbenreaktion, welche dem Verf. im Laufe seiner Arbeiten aufgestossen ist. Zur Unterscheidung der Kapaloë von Barbados- und Curaçaoaloë löst man 0,5 g derselben in 100 ccm warmen Wassers, läßt schnell erkalten und filtriert, wenn nötig mit Hilfe von Talkum. Von der so erhaltenen klaren, gelben Lösung werden zunächst 20 g im Wasserbad auf 80° erhitzt und dann nach und nach einige Dezigramm Natriumsuperoxyd zugegeben. Dabei entwickelt sich Sauerstoff und die Flüssigkeit wird erst braun und nach weiterem Zusatz von Superoxyd charakteristisch kirschrot. Weitere 20 ccm der vorher erwähnten Aloëlösung versetzt man mit einem Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung, wobei sich die gelbe Farbe etwas verdunkelt. Man gibt dann 1 g reines Chlornatrium und gleich darauf 10 ccm 90%igen Weingeist hinzu, wodurch die Flüssigkeit klar wird, bei Gegenwart von Kap- oder Sokotrinaaloë aber vorübergehend sich weinrot färbt. Mit Barbados- und Curaçaoaloë erhält man dagegen eine johannisbeerrote, noch nach 24 Stunden beständige Färbung. Diese beiden Reaktionen sind ziemlich empfindlich. Tritt bei der ersten die kirschrote Färbung nur schwach auf, so säuert man mit Salzsäure an, schüttelt mit Äther aus und behandelt den Äther mit 2—3 ccm durch Natronlauge alkalisch gemachten Wassers. Die Reaktion tritt dann sofort ein. Handelt es sich um den Nachweis von Aloë in pharmazeutischen Präparaten, so stellt man sich einen derartigen wässrigen Auszug der letzteren dar, daß er etwa 1% Aloë enthält. Dabei ist allerdings zu beachten, daß Rhabarber, dessen Inhaltstoffe Emodin und Rheïn die Reaktion stören, vorher besonders nachgewiesen werden muß. Man versetzt zu diesem Zwecke die wässrige Lösung mit wenig Natronlauge, wodurch dieselbe sofort rot gefärbt wird, wenn Rhabarber vorhanden war. In diesem Falle versetzt man den wässrigen Auszug mit Bleiessig, wodurch die Oxymethylanthrachinone oder ihre Glykoside ausgefällt werden, während das Aloïn zum größten Teil in Lösung bleibt. Dann wird weiter geprüft. Enthält das Untersuchungsobjekt dagegen keinen Rhabarber, so giebt man zu 50 ccm der klaren, ursprünglichen Lösung 20 ccm 5%iger Alaunlösung, darauf Ammoniak im Überschuß und säuert schließlich mit Essigsäure sehr schwach an. Man filtriert 20 ccm ab und behandelt dieselben mit Natriumdioxyd. Da auch Cortex Frangulae und Cascarae sagradae die Reaktionen des Aloïns geben, so muß man sich vorher vergewissern, ob dieselben vorhanden waren.

Die *Spargelsamen*, welche in der Gegend von Braunschweig zu Kaffeesurrogat verarbeitet werden, enthalten nach einer Untersuchung von W. Peters[2]) ein rötlich gelbes fettes Öl. Dasselbe gehört zu den trocknenden Ölen und besteht aus den Glyceriden

1) Journ. de Chim. et Pharm. 1902, XV, Nr. 7; d. Pharm. Ztg. 1902, 353.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 53.

der Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure. Die übrigen Bestandteile der Spargelsamen sind 11,52% Wasser, 8,25% Holzfaser, 2,99% Stickstoff = 18,69% Eiweißstoffen und Reservecellulose (Mannan) dagegen ließ sich Stärke nicht nachweisen.

*Ein Alkaloïd aus Narcissus tazetta L.*, welches T. Yamauchi[1]) aus Blättern, Stamm und Rinde dieser Pflanze isolierte, dürfte nach seinen chemischen Eigenschaften und physiologischer Wirkung identisch mit dem giftigen *Lycorin* aus *Lycoris radiata*, Herb. sein.

## Loganiaceae.

W. R. Dustan[2]) hat eine chemische Untersuchung der Samen von *Strychnos Rheedii* ausgeführt. Er fand in denselben 0,06% Brucin, aber kein Strychnin.

*Die Kenntnis der ostafrikanischen Strychnosarten* haben die von W. Busse im vorigen Jahre an Ort und Stelle vorgenommenen Sammlungen und Beobachtungen ganz bedeutend gefördert. Dabei sind die bis dahin bekannten Arten durch fünf neue vermehrt worden, welche E. Gilg und W. Busse[3]) nunmehr beschrieben und benannt haben. Hinsichtlich der geographischen Verbreitung der von Busse gesammelten Strychnosarten ist zu bemerken, daß *S. Behrensiana* n. eine Charakterpflanze des Küstenlandes darstellt, *S. pungens* Soler. und *S. Goetzei* Gilg dagegen bisher nur in den westlichen und südlichen Teilen des Gebietes nachgewiesen worden sind. Das Vorkommen von *S. euryphylla* n. beschränkt sich anscheinend auf die Vorberge der zentralen Gebirge und die Hochländer. Die übrigen, im folgenden erwähnten Arten: *S. Quaqua* Gilg, *S. Engleri* Gilg, *S. myrtoides* n., *S. megalocarpa* n. und *S. omphalocarpa* n. finden sich sämtlich im Küstenhinterlande; S. Quaqua und S. Engleri sind früher bereits unmittelbar an der Küste gefunden worden. Busse konnte die Angaben der Reisenden, nach denen die meisten ostafrikanischen Strychnosarten nicht giftig sind, bestätigen. Die Früchte folgender Arten werden von den Eingeborenen gegessen: S. Tonga Gilg, S. Quaqua Gilg, S. Behrensiana n., S. Goetzii Gilg, S. euryphylla a. a. m.

*Über Tubokurare, Kurin und Tubokurarin* berichtete Plzâk[4]) nach der Untersuchung des von Vráz aus Amerika mitgebrachten, aus authentischer Quelle stammenden Materials. Es bestand aus einem braunen, nur mikroskopische Krystalle enthaltenden, in Bambusröhren sich befindenden Körper von muscheligem Bruche, dessen größter Teil in Wasser löslich war. Die Alkaloïde wurden nach der Methode von Böhm isoliert und 3,6% rohes, amorphes Kurin und aus den Mutterlaugen davon 3,2% Kurarinhydrochlorid erhalten. Das rohe Kurin wurde durch Krystallisation aus Benzol und Methylalkohol gereinigt, mit dem es prismatische, Methylalkohol

1) Journ. Pharm. Soc. of Japan, 1902, Nr. 248; d. Pharm. Ztg. 1902, 966.
2) Imp. Inst. Rep. 1901/02, 29.
3) Engl. botan. Jahrb. Bd. 32, 1; d. Pharm. Ztg. 1902, 725.
4) Chem. Ztg. 1902, Rep. 118.

enthaltende Krystalle vom Schmelzpunkt 211—212° bildet, die im Exsikkator in ein weißes Pulver zerfallen. Die Elementaranalyse ergab 72,55 % C, 6,78 % H, 5,08 % N. Kurin ist eine tertiäre Base von der Formel $C_{18}H_{19}NO_3$. Es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, und zwar ist in Chloroformlösung für c = 2,2231 $[\alpha]_D^{20} = -213{,}31°$. Es ließ sich eine Methoxyl- und eine Methylgruppe, beide an Stickstoff gebunden, und eine Hydroxylgruppe nachweisen. Bei der trockenen Destillation über Kalk wurde Karbazol, Ammoniak, Trimethylamin, Pyridin, Phenol und seine Homologen und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gefunden. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung spaltet es seinen Stickstoff als Ammoniak und Methylamin ab, das durch Titration bestimmt wurde. Das Kurarin ist ein amorphes Alkaloïd und wird durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung durch Äther und durch Entfärben mit Tierkohle als weißes, amorphes Produkt erhalten. Das Platindoppelsalz ergab 42,76 % C, 4,25 % H, 19,58 % Cl, 18,26 % Pt, 2,54 % N und die Formel $C_{19}H_{21}NO_7(HCl)_2PtCl_4$. Die Lösung von Kurarinchlordydrat dreht das polarisierte Licht nach rechts. In wässeriger Lösung ist für c = 2,05 $[\alpha]_D^{20} = 159{,}50°$. Es wurde gleichfalls eine an Stickstoff gebundene Methoxyl- und Methylgruppe gefunden. Durch trockene Destillation über Kalk wurde Trimethylamin, Indol, Karbazol, Kresol erhalten. Hieraus kann man bei beiden Alkaloïden auf eine Verwandtschaft mit Brucin und Strychnin schließen.

### Magnoliaceae.

Die Resultate ihrer Studien *über den anatomischen Bau und die Entwicklung der Früchte von Illicium floridanum* veröffentlichen Schlotterbeck und Eckler [1]).

### Menispermaceae.

*Über die Alkaloïde der Kolumbowurzel (Jateorrhiza Columba s. Cocculus Palmatus D. C.);* von J. Gadamer [2]). Verf. teilt als vorläufiges Ergebnis seiner Untersuchungen mit, daß die Kolumbowurzel entgegen den Angaben anderer Forscher kein Berberin, dafür aber berberinartige Alkaloïde enthält und zwar mindestens zwei, welche wie das Berberin gelb gefärbt sind und durch Reduktion in ungefärbte, ätherlösliche Basen übergehen, während die ursprünglichen Basen in Äther unlöslich sind.

### Moraceae.

*Dorstenia Kleineana*, den Epheu von Gabun, untersuchten Heckel und Schlagdenhauffen [3]). Die mit einer ziegelroten Rinde bedeckte Wurzel strömt einen kumarinartigen Geruch aus.

---

1) Pharm. Archiv, Vol. 4, Nr. 11, 1901.
2) Archiv d. Pharm. 1902, 450. 3) Chem. Ztg, 1901, 1141.

Aus dem Petroläther-Extrakt wurden feine, kumarinartig riechende Krystalle der Formel $C_{12}H_5O_3$ gewonnen, die bei 180° schmelzen. Die Verff. bezeichnen diese neue Verbindung als Pseudokumarin.

**Myrtaceae.**

*Zur Etymologie des Gattungsnamens Eukalyptus;* von H. Kunz-Krause[1]).

*Kino von Eucalyptus drepanophylla;* von Karl Mannich[2]). Die einzelnen Stücke dieser Kino-Sorte sind bedeutend größer als diejenigen von Pterocarpus Marsupium und P. erinaceus, auch sind sie in der Farbe heller. Sie besitzen stark adstringierenden Geschmack, sind in Wasser ziemlich löslich; noch reichlicher werden sie von Alkalilaugen gelöst, welche dadurch dunkel gefärbt werden. In Alkohol ist das Produkt wegen seines hohen Gehaltes an Gummi weniger löslich. Mit Eisenchlorid- und Ferrosulfatlösung gibt die wässerige Lösung dieser Kinoart eine violette Farbe. Der Aschengehalt betrug 0,09 %. Das Produkt kann an Stelle des Amboina-Kino Anwendung finden, sofern das darin enthaltene Gummi seiner Anwendung nicht hinderlich ist.

C. F. Atkinson[3]) hat aus den Blättern von *Leptospermum scoparium*, einer in Neu-Seeland vorkommenden, von den Eingeborenen „Manuka" genannten Pflanze, ein ätherisches Öl gewonnen und dessen physikalische Konstanten bestimmt.

**Oleaceae.**

*Die Entstehung des fetten Öles im Fruchtfleisch der Olive;* von C. Hartwich und W. Uhlmann[4]). Während als ölbildender Stoff in der Olive mehrfach der Mannit angesehen wurde, gelang es den Verff. nicht, Mannit in den Früchten nachzuweisen. Es ist anzunehmen, daß die Glykose die Hauptquelle für die Entstehung des Öles ist.

**Orchidaceae.**

*Über einige Krankheiten und Parasiten der Vanille;* von A. Zimmermann[5]). Von den verschiedenen Krankheiten und Parasiten der Vanille dürfte die an erster Stelle beschriebene, die sehr wahrscheinlich durch einen neuen, als Nectria Vanillae bezeichneten Pilz verursacht wird, als die schädlichste zu betrachten sein, da ein großer Teil der Stengel infolge der Krankheit abstirbt; seltener werden die Blätter angetastet. Die von der Krankheit befallenen Stengel sind anfangs umbrafarbig, später mehr dunkelbraun bis beinahe schwarz. In den späteren Krankheitsstadien konnte auch ein Zusammenschrumpfen und schließlich ein Vertrocken der Stengel beobachtet werden. Durch die Krankheit werden gewöhnlich ältere Stengelteile befallen, und es scheint sich

1) Pharm. Centralh. 1902, 131.
2) Notizbl. d. Köngl. botan. Gartens u. Museums zu Berlin 1902, 171.
3) Pharm. Journ. 1902, 369. 4) Arch. d. Pharm. 1902, 475.
5) Centralbl. f. Bakt. u. Parask. 1902, II. Abt., VIII, 469.

dieselbe dann von hier aus nach beiden Seiten hin fortzupflanzen. Bei der zweiten Krankheit, die Verf. vorläufig als schwarze Fleckenkrankheit beschreibt, wurde zwar ebenfalls ein ganz bestimmtes Pilzmycel in den befallenen Teilen nachgewiesen, es gelang aber bisher noch nicht, eine Fruktifikation dieses Pilzes aufzufinden. An dritter Stelle wird dann eine durch eine zu den Capsiden gehörige Wanze veranlaßte Fleckenkrankheit beschrieben, die in so großen Mengen auftreten kann, daß sie einen sehr beträchtlichen Schaden anrichtet. Ein gewisser Schaden wird endlich auch durch die an vierter Stelle beschriebene Coccide, Aspidiotus Aurantii, verursacht. Im fünften Abschnitte beschreibt Verf. einige auf der Vanille beobachtete Pilze, von denen es zwar nicht wahrscheinlich ist, daß sie direkt gesunde Pflanzenteile angreifen, deren Kenntnis aber dennoch bei ihrer großen Verbreitung auf absterbenden Teilen der Vanille für den Phytopathologen von Wert sein kann. Außerdem fand Verf. auch hier und da auf auf der Vanille durch Chroolepideen verursachte Blattflecken. Diese waren aber, wenn nicht gleichzeitig andere Organismen mitwirkten, stets streng lokalisiert und bewirkten auch nur ein Absterben der obersten Zellschichten.

## Palmae.

*Die als Reservestoffe in den Samen einiger Palmen enthaltenen Kohlenhydrate* untersuchte E. Liénard [1]. Er fand bei *Areca Catechu* L., *Chamaerops excelsa* Thunb., *Astrocaryum vulgare* Mart., *Oenocarpus Bacaba* Mart., *Erythea edulis* S. Wats und *Sagus Rumphii* Willd., daß das Eiweiß dieser Palmen sehr oft kleine Mengen eines reduzierenden Zuckers, immer Saccharose in geringen Mengen, verschiedentlich kondensierte Mannane und ein Galaktan einschließt.

*Die Sekretion des Palmweins;* von Hans Molisch [2]. Bekanntlich scheiden verschiedene Palmen bei Verletzung ihrer Blütenstände oder des oberen Teiles ihres Stammes lange Zeit hindurch reichliche Mengen von Zuckersaft aus. Bis vor kurzem war man allgemein der Ansicht, daß der Saft hier durch den Wurzeldruck hervorgepreßt werde. Untersuchungen des Verfassers, die er auf Java ausführte, haben bewiesen, daß dies nicht der Fall ist, da sich schon in den unteren Partien des Palmenstammes Wurzeldruck unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht nachweisen läßt. Der osmotische Herd, welcher bei Gewinnung des Palmweines den Saft auspreßt, hat seinen Sitz nicht in der Wurzel, sondern in dem Blütenstande selbst oder den benachbarten Stammpartien. Für das Austreten des Saftes genügt eine einmalige Verletzung nicht, vielmehr ist eine öfters wiederholte Erneuerung der Wunde erforderlich. Der durch die oftmalige Verwundung ausgeübte Wundreiz scheint das reichliche Zuströmen des Zuckersaftes zu veranlassen. Bei Palmen wird namentlich zum Zwecke der Blüten- und

1) Journ. of. Chem. and Pharm. 1902, 429.
2) Botan. Ztg. 1902, 62.

Fruchtproduktion oft viele Jahre lang Reservestoff in Form von Stärke und Zucker gespeichert, und damit ist die Möglichkeit zu einem mächtigen Nahrungs-Zuckerstrom gegeben, der zu den Blütenständen hinfließt und sich dann unter den durch die Verwundung geschaffenen Verhältnissen über die Wundfläche ergießt.

A. L. Winton [1]) beschrieb den anatomischen Bau der Früchte von *Cocos nucifera*. Die Zellen des Endoderms enthalten Bündel von Krystallnadeln („Fettkrystalle") und Körnchen von Proteïden; jedes Körnchen enthält in der Regel nur ein einziges Krystalloïd.

## Papaveraceae.

*Zur Bestimmung des Morphins im Opium* ist nach Untersuchungen von G. Fromme [2]) die vom Deutschen Arzneibuch IV aufgenommene Vorschrift wenig geeignet, da dieselbe zu niedrige Resultate liefert. Fromme hält die abgekürzte Dieterichsche Methode immer noch für die beste. Um ein bequemeres Arbeiten zu ermöglichen, empfiehlt er anstatt 6 g Opiumpulver 7 g davon zu verwenden und diese mit Wasser auf 63 g zu bringen. Es macht dann keine Schwierigkeit 42 g Filtrat zu erhalten.

*Zur Opiumuntersuchung;* von E. Merck [3]). Eine eingehende Studie über verschiedene Methoden der Bestimmung des Morphingehaltes im Opium wurde in den Bericht von E. Merck über das Jahr 1901 mitgeteilt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Methode des Arzneibuches um etwa 1 % zu niedrige Resultate ergibt. Die höchsten und jedenfalls auch die richtigsten Resultate erhält man, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt. 42 g Opiumauszug (in üblicher Weise erhalten) werden mit 2 g Normal-Ammoniakflüssigkeit unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns gemischt und sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser filtriert. 36 g dieses Filtrates wurden in einem tarierten Erlenmeyer-Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel und von 100 ccm Rauminhalt mit 10 g Äther und 4 g $^{n}/_{1}$ Ammoniak versetzt und durch Schwenken gemischt. Nach 24 Stunden langem Stehen wird zuerst die Ätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser gegeben, die wässerige im Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit nochmals einige Augenblicke mit 10 g Äther bewegt und diese Ätherschicht zuerst aufs Filter gebracht. Nach Ablaufen des Äthers wird die Lösung ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle auf das Filter gebracht. Das Kölbchen wird zweimal mit je 5 g äthergesässigtem Wasser nachgespült, Kölbchen und Filter bei 100° C. getrocknet und alsdann der Filterinhalt in das Kölbchen gebracht. Das letztere wird bis zum konstanten Gewichte bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die erhaltenen Krystalle werden in 25 ccm $^{n}/_{10}$ Salzsäure gelöst, diese Lösung auf 100 ccm

1) Amer. Journ. of Science 1901, 265.
2) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1902, Sept.
3) Mercks Bericht 1901.

mit Wasser verdünnt, mit Äther und Jodeosin versetzt und die überschüssige Salzsäure mit $^{n}/_{10}$ Kalilauge titriert. 1 ccm verbrauchter $^{n}/_{10}$ Salzsäure wird mit 0,0285 g Morphin in Rechnung gebracht. Das Filter wird in einer Schüttelflasche mit 100 ccm Wasser (die Alkalität des Wassers wurde bei allen Versuchen berücksichtigt) und 5 ccm $^{n}/_{10}$ Salzsäure kräftig geschüttelt, bis es vollkommen zerfallen war, und dann nach Zugabe von Äther und Jodeosin mit $^{1}/_{10}$ Kalilauge titriert. Von Wichtigkeit ist es, dem Morphin mindestens 24 Stunden Zeit zur Abscheidung zu lassen. Sehr gute Resultate lieferte auch folgende Methode: 12 g Opiumpulver wurden mit 12 g Wasser angerieben und hierauf mit 70 g Wasser in eine trockene Flasche gespült. Dieses Gemisch wurde während einer Stunde öfter geschüttelt und dann auf einem glatten Filter mit Hilfe der Saugpumpe filtriert. Filter und Rückstand wurden dreimal mit je 10 ccm Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 120 g ergänzt. 50 g dieser Lösung, entsprechend 5 g Opium, wurde in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 5 ccm $^{n}/_{1}$ Ammoniak versetzt, 10 Minuten kräftig geschüttelt und dann 24 Stunden der Ruhe überlassen. (Man kann auch sofort das ausgeschiedene Morphin sammeln und die Bestimmung zu Ende führen, erhält dann aber etwas niedrige Resultate. Der durch das Schütteln entstandene Schaum kann durch Zugabe einiger Tropfen Äther beseitigt werden.) Nach Verlauf dieser Zeit wurde das ausgeschiedene Alkaloïdgemisch auf einem Filter von 8 cm Durchmesser gesammelt, Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 ccm Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Das getrocknete Alkaloïdgemisch wurde mittelst einer zugeschnittenen Federfahne vom Filter in das Kölbchen gebracht und in 25 ccm $^{n}/_{10}$ Salzsäure gelöst. Das Filter mit dem noch anhaftenden Alkaloïd wurde in ein 200 ccm fassendes Maßkölbchen gegeben und die im Erlenmeyer-Kölbchen befindliche Alkaloïdlösung dazu gegossen. Hierauf wurde der Inhalt des Maßkölbchens gut geschüttelt, damit das Filter sich zerteilte, das Erlenmeyer-Kölbchen mehrmals mit Wasser nachgespült und dieses Wasser jedesmal in das Maßkölbchen gebracht. Schließlich wurde das letztere mit Wasser bis zur Marke gefüllt, der Inhalt durch Schütteln gemischt und filtriert. 20 ccm dieses Filtrates wurden in eine Schüttelflasche gegeben, die eine neutrale Mischung von 150 ccm Wasser, 2—3 Tropfen Jodeosin und genügend Äther enthielt, und mit $^{n}/_{10}$ Kalilauge bis zur blaßroten Färbung der wässerigen Schicht titriert. Um den Umschlag genau beobachten zu können, wurde in einer anderen Schüttelflasche eine Vergleichsflüssigkeit, bestehend aus 150 ccm Wasser, 20 ccm Alkaloïdlösung, 2—3 Tropfen Jodeosin und genügend Äther, hergestellt. Als vorläufig unbrauchbar erwies sich die von Reichard angegebene Methode, welche auf einer Reduktion von ammoniakalische Silbernitratlösung durch das Morphin beruht.

*Beiträge zur Bestimmung des Opiums;* von C. Reichard[1]).

1) Chem. Ztg. 1902, 1095.

Verf. bespricht die in dem Merckschen Berichte für 1901 enthaltene Originalmitteilung „Zur Opiumuntersuchung", speziell die Kritik der Reichardschen Morphinbestimmungsmethode. Er will nicht behaupten, daß sein Verfahren der quantitativen Wertbestimmung des Morphins und Opiums durch Reduktion mit Silbersalzlösungen bereits eine vollkommene sei; er hält aber die Methode der Reduktion unbedingt fest, hoffentlich wird eine Zeit kommen, welche die Reduktionsmethode nach Lösung der bezüglichen wichtigen Fragen als die bessere Methode betrachten wird. Die Reduktionsmethode leidet nicht an dem Fehler, an dem die bisherigen Verfahren des Arzneibuches kranken, nämlich an dem Verluste, der durch die geringe Löslichkeit des gefällten Morphins in Wasser bezw. Ammoniak verursacht wird. Bei den Methoden der deutschen Arzneibücher betragen daher die Verluste an Morphin, schon ehe eine quantitative Bestimmung vorgenommen werden kann, mindestens 1 % des tatsächlich vorhandenen Alkaloïds, sehr häufig jedoch mehr. Dieser Fehler ist beim Arbeiten nach den Vorschriften der Arzneibücher ganz unvermeidlich, und dabei sind die Fehlergrenzen so schwankend, daß man die Differenzen durch entsprechende Korrekturen nicht rektifizieren kann. Diese Fehlerquelle kennt die Reduktionsmethode nicht. Es kommt noch hinzu, daß das infolge der Reduktion des Morphins erhaltene metallische Silber beliebig lange mit Wasser ausgewaschen werden kann, während dies bei den nach der Fällungsmethode des Deutschen Arzneibuches infolge des wasserlöslichen Charakters des auf dem Filter befindlichen Morphins nicht oder doch nur in ganz beschränktem Maßstabe möglich ist. Ein fernerer Vorteil der Reduktionsmethode dürfte darin zu erblicken sein, daß das erhaltene metallische Silber geglüht werden kann, wodurch etwa mit dem Silber bei der Reduktion niedergefallene organische Substanzen zerstört werden können. Wahrscheinlicher als bei der Reduktionsmethode ist ein derartiges Niederfallen organischer Substanzen bei der durch Ammoniak bewirkten Fällung des Morphins. — Die zur Vervollkommnung der Reduktionsmethode notwendigen Untersuchungen dürften sich in erster Linie auf die von Merck entdeckten Fremdkörper und ihre chemische bezw. reduktive Natur erstrecken, zugleich wäre es auch von Intersse, das reduktive Verhalten der reinen Morphinsalze nicht nur gegen Silberverbindungen, sondern reduzierende Substanzen im allgemeinen zu studieren.

*Die Bestimmung des Morphins in Opium* glaubt Stevens[1]) am sichersten und dabei bequem durch folgende Modifikation des alten Kalkverfahrens ausführen zu können. Man verreibt 4 g Opiumpulver mit 2 g frischem Ätzkalk (nicht zerfallen!) und 10 ccm Wasser zu einer Paste, fügt 19 ccm Wasser zu und rührt innerhalb einer halben Stunde öfter um; dann wird filtriert. Von dem Filtrat gibt man 15 ccm in eine 60 ccm-Flasche und schüttelt mit 4 ccm Alkohol und 10 ccm Äther gut durch. Darauf wird

1) Pharm. Archives 1902, Nr. 3; d. Pharm. Ztg. 1902, 346.

noch 0,5 g Chlorammonium zugegeben, das Ganze 1/2 Stunde lang geschüttelt und dann 12 Stunden im Kalten stehen gelassen. Nun nimmt man vorsichtig den Kork von der Flasche, an dem meist einige Krystalle hängen bleiben, gießt die Ätherschicht auf einen mit Baumwolle verstopften Trichter, schwenkt die Flasche noch mit 10 ccm Äther aus und gießt dann den gesamten Flascheninhalt auf den Trichter. Darauf werden Trichter und Flasche mit gesättigter wässeriger Morphinlösung gewaschen, bis das Ablaufende farblos erscheint, wobei es gleichgültig ist, ob alle Krystalle auf den Trichter gebracht werden, da nach dem Ablaufen und Trocknen letzterer wieder auf die Flasche gebracht und das in ihm enthaltene Alkaloïd mit 12 ccm 1/10-Normal-Schwefelsäure in die ursprünglich angewendete Flasche gespült wird. Man verschließt letztere wieder mit dem vorher bei Seite gelegten Stopfen und schüttelt, bis sämtliche Krystalle gelöst sind. Schließlich werden Kork und Trichter mit Wasser nachgespült und der Flascheninhalt mit 1/40-Normal-Kalilauge titriert. Multipliziert man die Anzahl der zur Bindung des Morphins gebrauchten Kubikzentimeter Säure mit 1,5038, so erhält man direkt den Prozentgehalt des verarbeiteten Opiums an Morphin. Hierzu ist als Korrektur für das in Lösung gebliebene Alkaloïd noch 1,12 zu addieren.

*Opium.* Nach den im letzten Jahre gemachten Erfahrungen wird in den Helfenberger Annalen empfohlen, außer der Morphinbestimmung stets noch eine Kleinigkeit Opium auf Extrakt und Tinktur zu verarbeiten, um auf diese Weise über die wirkliche Brauchbarkeit einen maßgebenden Aufschluß zu erhalten. Es waren nämlich zahlreiche Sorten in den Handel gekommen, welche entweder verfälscht waren oder aber Stoffe enthielten, welche auf den Gehalt an Morphin zwar nicht von Einfluß waren, aber bei der Verarbeitung zur Tinktur ein vollkommen unbrauchbares Präparat lieferten; entweder fiel diese Tinktur zu hell aus, enthielt zu wenig Morphin, oder aber die Tinktur trübte sich auf dem Lager trotz sorgfältigsten, wiederholten Filtrierens immer wieder[1]).

*Die offizinellen Opiumsorten* wurden von Collin[2]) einer vergleichenden Prüfung und Kritik unterworfen, wobei sich das persische Opium als ganz besonders rein erwies. Bei der mikroskopischen Untersuchung des gepulverten persischen Opiums konnten nur verhältnismäßig wenig Zelltrümmer (Epidermispartien der Kapsel oder Zollenkomplexe von Mohnblättern oder Rumexfrüchten) beobachtet werden, dagegen auffallend häufig solche größeren Stücke Opium, die noch die Form der Milchsaftgefäße deutlich erkennen ließen. Man unterscheidet im Handel drei Sorten: ungefähr 45 % der ganzen Produktion, die eine vorzügliche Qualität (mit ca. 12 % Morphingehalt) genannt werden kann; dann 35 %, eine geringere Handelssorte mit ca. 10 % Morphin, und schließlich eine geringwertige Sorte mit 7—8 % Morphin. Im Gegensatz

1) Helfenberger Annalen 1901.
2) Journ. d. Pharm. Nr. 12, Dez. 15, 1901; d. Pharm. Ztg. 1902, 138.

dazu warnt Collin vor dem ägyptischen Opium, das er fast immer in der gröbsten Weise nicht nur mit vegetabilischen, sondern auch mit mineralischen Beimengungen verunreinigt fand.

*Über persisches Opium* sprach P. Siedler auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad[1]). Im Einkaufe von Opium haben sich seit einiger Zeit gewisse Übelstände herausgebildet, welche den Blick auf andere, als die gewöhnlichen Opiumquellen nicht ungerechtfertigt erscheinen lassen. Die Smyrnaer und Konstantinopeler Häuser verkaufen das Opium nämlich noch immer zu dem garantierten Mindestgehalt von 10 % Morphin, festgestellt nach Ph. G. III, an welche Methode die Leute dort seit Jahren gewöhnt sind. Wünscht man aber ein Opium, welches auch nach dem neuen Deutschen Arzneibuch einen Gehalt von 10 % Morphin aufweist, so muß man ein nach orientalischen Analysen, 11 %iges kaufen und dementsprechend mehr bezahlen. Erstrebenswert wäre zum mindestens eine Vereinbarung über die einzuschlagende Untersuchungsmethode hier und dort. Da aber auch hierbei mit Differenzen in den Ergebnissen gerechnet werden muß, würde man schließlich allen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen, wenn die Pharmakopöen eine bestimmte Provenienz für das Opium nicht vorschrieben, vielmehr dem Apotheker überließen, stärkeres Opium verschiedener Herkunft durch Vermischen mit einem indifferenten Material auf den vorschriftsmäßigen Morphingehalt zu bringen. Neben dem kleinasiatischen Opium käme hier in erster Linie wahrscheinlich das persische in Betracht, da es sich nach den in der chemischen Fabrik von J. D. Riedel-Berlin angestellten Untersuchungen als eine sehr reine und meist hochprozentige Sorte darstellt. Der Vortragende gibt nun einen Überblick über die Literatur des persischen Opiums und bringt alsdann den Brief eines persischen Fachgenossen, des Apothekers Dalguidjan aus Teheran zur Verlesung mit den folgdenden bemerkenswerten Angaben: „Die Aussaat des Mohns erfolgt im Frühjahr und zwar auf höchst primitive Weise nach den ältesten Verfahren. Die Anzapfung der Frucht erfolgt in den Monaten April bis Juni. Die Hauptzentren der Produktion sind Meschhed, der Khirassan, Ispahân und Hamadan. Von geringerer Wichtigkeit sind andere Orte. Man vollzieht die Operation der Opiumernte mit Hilfe von Einschnitten in die saftreichen Partieen der Köpfe. Nach Beendigung der Safternte unterliegt das Produkt der Operation der Massage, welche ziemlich kompliziert ist und mehrere Wochen in Anspruch nimmt. Manche Produzenten begnügen sich damit, homogene Massen herzustellen, indem sie den Saft zwischen ihren Händen kneten und ihm so eine gleichmäßige Form geben. Nachher trocknen sie ihn an der Sonne und verwenden ihn so in dieser primitiven Gestalt. Andere nehmen eine ganz glatte Holzscheibe, breiten das Opium darauf aus und geben ihm die Form eines Stäbchens, indem sie es mit dem Arme rollen. Dann bringen sie dieses Opium in besondere

1) Apoth.-Ztg. 1902, 671.

Cylinder, pressen es und geben ihm eine völlig cylindrische Form, worauf die Trocknung stattfindet. Andere ziehen die rechtwinkelige Form vor, aber wählen mit Bezug auf das Gewicht kein exaktes Maß. Die Verpackung findet in Dosen aus Weißblech statt, nachdem man das Opium mit rötlichem Papier bedeckt hat. Weißes Papier verwendet man nur für Opium in cylindrischer Form. Die Jahresproduktion von Persien beträgt ungefähr 3000 Kisten à 60 kg. Wichtige Absatzgebiete sind: London, Amerika, Hongkong, China und Rußland. Ein sehr großer Teil des Opiums bleibt aber in Persien, wo das Opium von Meschhed wegen seines hohen Morphingehaltes stark gefragt ist. Der Gewohnheit des Opiumrauchens fröhnt der größte Teil der Bevölkerung vom Säuglingsalter bis zum Grabe. Man genießt das Opium auf verschiedene Weise. 1. Man mischt es in pulverisierten Tabak, den man alsdann aus einer roten Thonpfeife raucht. 2. Man bringt es auf glühende Kohlen, worauf sich der Raucher hinlegt und mit einer Art Pfeife mit langem Rohr den aus dem Opium sich entwickelnden Rauch einsaugt. 3. Man formt Pillen aus dem Opium, welche man ißt." Bei J. D. Riedel aus persischem Opium dargestellte Tinktur und Extrakt zeigten wesentlich höheren Morphingehalt, als das Deutsche Arzneibuch IV fordert. Sollten also die Mißstände im Einkauf des Opiums fortdauern, so könnte man eine ausgedehntere Verwendung persischen Opiums ins Auge fassen.

*In Kwai gewonnenes Opium.* Von H. Thoms [1]). Das etwas feuchte Produkt gibt beim Trocknen im Trockenschranke 5,37 % Feuchtigkeit ab. In der Trockensubstanz wurde die sehr erhebliche Menge von 14,4 % Morphin festgestellt.

*Über russisches Opium* berichtet Goldberg [2]). Obgleich es in Rußland verschiedene Gegenden gibt, in denen der Mohnbau nutzbringend betrieben werden könnte, wird er bis jetzt doch nur höchst selten ausgeübt, wozu auch die Vorschrift der russischen Pharmakopöe, daß türkisches oder kleinasiatisches Opium gebraucht werden muß, obgleich das russische Opium durchaus wertvoll ist, viel beiträgt. Verfasser hat Proben aus dem Semirjetschenskischen Gebiete untersucht. Es stellt flache gewölbte Klumpen verschiedener Grösse vor, eingewickelt in Mohnblätter, innen weich und elastisch, von hellbrauner Farbe und glattem Schnitte mit wachsartigem Glanze, eigentümlich narkotischem Geruche und scharfem, bitteren Geschmack. Bei der mikroskopischen Prüfung wurden Teile der Fruchtkapsel, aber keine fremden Verunreinigungen oder Beimengungen gefunden. Vier Proben hatten 15,3 bis 17,2 % Wasser, 4,25 bis 4,4 % Asche, 38,5 bis 39,7 % wasserlösliche Bestandteile und 7,00 bis 7,75 % Morphin. Verfasser macht den Vorschlag, den Wassergehalt, der bei Opiumpulver von 4 bis 10 % schwankt, auf 5 % und den Morphingehalt einheitlich auf 10 %

---

1) Notizbl. des Königl. botan. Gartens und Museums zu Berlin 1902, 170.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 367.

festzusetzen, und die morphinärmeren Sorten, wie das russische Opium, mit morphinreichen Sorten zu mengen.

v. Vogl [1]) machte Mitteilungen über *Opiumverfälschungen.* Reines Opium gehört heute nach seiner Ansicht fast zu den Seltenheiten. In Smyrna wird Opium förmlich fabrikmäßig mit dem seitens der einzelnen Pharmakopöen geforderten Morphingehalt hergestellt durch Mischung von Rohopium verschiedener Herkunft und Güte bezw. von verschiedenem Morphingehalt. So soll nach dem Handelsbericht von Gehe & Co. das 12 bis 15 % Morphin liefernde Karahissaropium mit sogenanntem Tschimkentiopium mit nur 2 bis 6 % Morphingehalt zu regelrechten Broten umgearbeitet werden. Zwei Verfälschungen hatte v. Vogl Gelegenheit, zu untersuchen. Die eine Opiummasse erwies sich reichlich als mit einem Viertel des Gewichtes Weizenmehl vermischt und wies außerdem Beimengungen der äußeren Epidermis, anderer Gewebsteile der Morphinkapsel, sowie des Mohnblattes auf. Ein anderes Opiumpulver, welches sofort durch seine ungewöhnlich hellzimmtbraune Farbe auffiel, enthielt bei richtigem Morphingehalt eine Beimengung von vielleicht der halben Gewichtsmenge Mohnkapselpulver neben geringen anderen Verunreinigungen.

*Reife und unreife Mohnkapseln* haben Caesar und Loretz [2]) auf den Gehalt an Morphin untersuchen lassen. Diese Prüfungen wurden von G. Fromme in folgender Weise ausgeführt: „Die gepulverten, zuvor von dem Samen befreiten Früchte wurden unter Zusatz von etwas Weinsäure durch wiederholtes Auskochen am Rückflußkühler mit Alkohol erschöpft, die vereinigten Auszüge vom Alkohol befreit und das verbleibende Extrakt nach dem Gange der gerichtlichen Analyse Staas-Otto auf Morphin geprüft. Das hierbei als Morphin erhaltene Produkt, welches durch Farbstoffe noch ziemlich verunreinigt war, wurde mit etwas Alkohol aufgenommen, mit 25 ccm $^{n}/_{10}$ Säure versetzt und der Überschuß hiervon unter Verwendung von Haematoxylin als Indikator mit $^{n}/_{10}$ Lauge zurücktitriert." Es fanden sich bei: I. Fruct. Papaveris maturi, kourante Handelsware, völlig ausgereifte Kapseln, in dem Extrakt von 40 g Fructus: 0,00756 g = 0,0189 %. II. Fruct. Papaveris immaturi im frischen Zustande, längs halbirt und ohne Samen, nach dem D. A. IV getrocknet, in dem Extrakt von 60 g Fructus: 0,0798 g = 0,133 %. III. Fruct. Papaveris immaturi im gleichen Entwickelungsstadium, die ganzen Kapseln mit dem Samen getrocknet, in dem Extrakt von 60 g Fructus: 0,0855 g = 0,144 %. Aus diesen Analysen ergibt sich zunächst, daß die unreifen Mohnkapseln einen etwa 7 mal größeren Morphingehalt besitzen als die reifen Kapseln, daß aber der Gehalt der nach dem D. A. IV längs halbirten Kapseln sich nicht höher, sondern sogar etwas niedriger stellt als der der mit dem Samen in seitheriger Weise getrockneten unreifen Ware. Wenn es nach diesen Be-

1) Pharm. Post 1902, 233.
2) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1901, Sept.

funden auch bedenklich erscheint, die unreifen Mohnkapseln in Substanz als Thee abzugeben, so dürften einer Verwendung der reifen Mohnkapseln in Theemischungen doch kaum irgend welche Bedenken entgegenstehen.

*Prüfung und Wertbestimmung des Rhizoms von Sanguinaria canadensis und der daraus hergestellten homöopathischen Tinkturen.* Von J. Katz [1]). Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit Hans Wagner verschiedene Methoden zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Rhizom von Sanguinaria canadensis und den daraus bereiteten homöopathischen Tinkturen geprüft und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Zur Prüfung des Rhizoms ist folgende Metode die beste. Man schüttelt 10 g des gepulverten Rhizoms (Sieb IV des D. A.-B.) eine halbe Stunde lang mit 100 g Chloroformäther und 10 cc Natronlauge (10 %), entwässert die Chloroformätherlösung nach dem Abgiessen bezw. Filtrieren durch den vom Verfasser beschriebenen Saugtrichter mit Gips, filtriert und schüttelt im Scheidetrichter mit 3 × 5 ccm n/10-Salzsäure und 3 × 5 ccm Wasser aus. Aus der so gewonnenen saueren Lösung fällt man nach Gordin mit Meyerscher Lösung die Alkaloïde aus, füllt die Flüssigkeit auf 100 ccm auf, filtrirt vom Niederschlage ab und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator die überschüssige Salzsäure mit n/10-Kalilauge zurück. 1 ccm n/10-Salzsäure entspricht 0,0353 g Alkaloïdmenge. An die mit 60 %igem Weingeist bereitete homöopathische Urtinktur stellt der Verfasser folgende Anforderungen: Die Tinktur zeigt ein spez. Gew. von 0,940—0,950 bei 17,5°. 10 g Tinktur hinterlassen nach dem Eindampfen und Trocknen 0,500 bis 0,650 g Rückstand. Zur Bestimmung der Alkaloïde werden 25 g Tinktur mit 12,5 g Kieselguhr zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 100 g Chloroformäther und 10 ccm Natronlauge (10 %) eine halbe Stunde lang geschüttelt. 80 g der durch ein Druckfilter (s. o.) filtrierten und mit Gips entwässerten Chloroformätherlösung werden mit 10 ccm n/10-Salzsäure und 2 × 10 ccm Wasser ausgeschüttelt, die saueren Ausschüttelungen mit 10 ccm Kaliumquecksilberjodidlösung versetzt und die Mischung auf 100 ccm aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes aschefreies Filter filtriert, und es sollen alsdann 50 ccm des Filtrates zur Sättigung 3,44 bis 2,75 ccm n/10-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator verbrauchen, entsprechend einem Alkaloïdgehalt der Tinktur von 0,55 bis 0,80 %. Der Alkaloidgehalt soll 11 bis 13 % des vorhandenen Extraktes betragen. Die Tinktur besitzt eine intensiv dunkelgelblichrote Farbe und brennend scharfen Geschmack.

Über die *Alkaloïde aus Stylophorum diphyllum;* von Schlotterbeck und Watkins [2]). Stylophorum diphyllum ist eine Papaveracee, welche in den niedrigen Gehölzen von Ohio bis Tennessee

1) Ztschr. f. homöop. Pharm. 1902; Apoth.-Ztg. 1902, 497.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 7.

wächst. Lloyd isolierte daraus ein Alkaloïd, welches er als Stylophorin bezeichnete, dessen Identität mit dem Chelidonin später von E. Schmidt nachgewiesen wurde. Die von den Verff. mit großen Mengen Material ausgeführte Untersuchung hat nun ergeben, daß neben dem Chelidonin $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$, welches die Hauptmasse bildet, mindestens noch 4 andere Alkaloïde vorhanden sind. Es wurden isoliert Stylopin $C_{19}H_{19}O_5N$ vom Schmelzpunkt 202; das Chlorhydrat $C_{19}H_{19}O_5N \cdot HCl$ bildet feine Nadeln. Die Untersuchung nach Zeisel auf Methoxylgruppen ergab ein negatives Resultat. — Protopin $C_{20}H_{19}O_5N$ vom Schmp. 204—205°, identisch mit dem bekannten. — Diphyllin bildet äußerst dünne Platten vom Schmp. 216°. Es ist in äußerst geringer Menge vorhanden; aus Mangel an Material konnte die Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden. — Das vierte neu isolierte Alkaloïd erwies sich identisch mit dem Sanguinarin E. Schmidts. — Außer den Alkaloïden wurde aus Stylophorum noch die Chelidonsäure $C_7H_4O_6 + H_2O$ erhalten, bereits bekannt als ein Bestandteil von Chelidonium majus, ferner ein gelblich rote Krystalle bildender Farbstoff, den die Verf. als Chelidoxanthin bezeichnen. Zu einer näheren Untersuchung des letzteren reichte die erhaltene Menge nicht hin. Verff. werden den Gegenstand weiter studieren.

## Papilionaceae.

*Über die medizinische und technische Verwendung von Acacia arabica Willd. in Togo* berichtete G. Thierry[1]).

Gehe & Co.[2]) haben eine kleine Partie des sogenannten *weißen Perubalsams,* der aus den Früchten gepreßt wird, von der Balsamküste erhalten und geben davon für Sammlungszwecke, soweit der Vorrat reicht, ab. Der Balsam sieht hellgelb, in größerer Menge gelbbraun aus, hat ein spez. Gew. von 1,082 bei 19° und bildet eine dickflüssige ölige Masse mit ausgesprochenem Styrax- und Melilotgeruch. Er löst sich klar in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ist trübe löslich in Alkohol, Äther und Terpentinöl. Die Säurezahl ist 30,79. In Alkohol lösen sich 89,47 % des Balsams. Der in Alkohol unlösliche Teil ist eine weiße, zähe wachsartige Masse, die nach dem Trocknen in Chloroform mit neutraler Reaktion löslich ist, bei 120° schmilzt und mit dem von Germann beschriebenen Myroxocerin identisch sein dürfte. Der alkoholische Auszug hat die Säurezahl 34,1 und die Verseifungszahl 175,5. Mit 1 %iger Natronlauge geschüttelt blieben 13,23 % einer in Chloroform und Alkohol nicht löslichen Substanz zurück (Myroxoresen Germann). Durch höchst konzentrierte Natronlauge scheidet sich das in der dünnen Lauge gelöste Harz wieder aus (Myroxol Germann). Der Balsam enthält außerdem freie Zimtsäure, die sich durch Auskochen mit Wasser gewinnen

1) Notizbl. d. Berl. botan. Gart. 1902, Nr. 29; d. Pharm. Ztg. 1902, 619.
2) Handelsbericht von Gehe & Co. 1902, April.

und durch den Schmelzpunkt (131°) wie durch Titration identifizieren ließ, sowie Zimtsäureäthyläther. Nach dem Ausschütteln des Esters mit Äther aus der alkalischen Lösung des alkoholischen Auszuges des Balsams blieben in der Natronlauge noch 9,5 % Harz von saurer Reaktion und der Säurezahl 174,85 gelöst.

*Über weißen Perubalsam;* von A. Biltz[1]). Auf Veranlassung von Thoms untersuchte Biltz einen von Eugen Dieterich überlassenen weißen Perubalsam, über den er in einer vorläufigen Mitteilung berichtet. Läßt man den Balsam unter beständigem Rühren in absoluten Alkohol fließen, so scheidet sich ein weißer Körper ab, der sich bald als weiße Paste absetzt und, nach entsprechender Reinigung getrocknet, leicht zerreiblich wird. Benzol, Essigäther, Chloroform lösen ihn leicht, Alkohol, Äther, Wasser, Alkalien nicht. Krystallisationsversuche schlugen bisher fehl, Schmelzpunkt unscharf bei 120 bis 130°. Der vom Alkohol befreite Balsam wurde in Äther aufgenommen und diese Lösung mit 5%iger Natriumkarbonatlösung zur Ermittelung freier Säuren geschüttelt; es fand sich Zimtsäure. Bei längerem Ausschütteln wurde eine wachsartige klebrige Masse ausgeschieden. Diese krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 260° schmelzenden Nadeln. Sodann wurde die ätherische Lösung mit 1%iger Kalilauge geschüttelt. Aus dieser schied Schwefelsäure eine bräunlich-gelbe Masse ab, die in Alkalien unlöslich ist und ohne zu schmelzen gegen 100° erweicht. Natriumbisulfit nahm nichts auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Balsam durch alkoholische Kalilauge verseift. Die in Freiheit gesetzten Alkohole wurden mittelst Wasserdampf übergetrieben, und die dabei erhaltene Ölmenge wiederholt im Vakuum fraktioniert. Sie ließ sich so in zwei Teile zerlegen, deren einer als Zimtalkohol charakterisiert wurde, während der andere ein farbloses angenehm riechendes Öl vom spez. Gew. 0,9433 bei 17,5° C. darstellt, das bei 112° (10 mm) siedet. Es dürfte ihm die Formel $C_{20}H_{30}O$ oder $C_{20}H_{28}O$ zukommen. Bei mäßiger Oxydation dieses Körpers erhält man u. a. Zimtaldehyd. Die mit den Alkoholen verestert gewesene Säure ist hauptsächlich Zimtsäure.

Nach Dieterich[2]) sind die analytischen Daten des weißen Perubalsams folgende: In 90%igem Alkohol unlöslich 5,18%, in 96%igem Alkohol unlöslich 5,29 % Säurezahl direkt titriert (Balsam in Chloroform und absolutem Alkohol gelöst) 26—26,5 Verseifungszahl 165,7. Esterzahl 136. Estergehalt 73,35 %.

*Über die Bestandteile des käuflichen Chrysarobins;* von A. D. Jowett und C. E. Potter[3]). Das aus dem Araroba- oder Goa-Pulver durch Extraktion mittelst Chloroforms u. dergl. Lösungsmittel gewonnene Produkt wurde von Attfield, Liebermann und Seiler sowie von Hesse untersucht. Letzterer gab an, daß der als Chrysarobin bezeichnete Körper keine freie Chrysophan-

1) Chem. Ztg. 1902, 436. 2) Helfenberger Ann. 1901.
3) Pharm. Journ. 1902, 544.

säure enthalte und als ein Gemisch von Chrysarobin, dem Anthranol der Chrysophansäure, $C_{15}H_{12}O_3$, und dessen Methylester anzusehen sei. Die Verff. haben in dem rohen Chrysarobin vier verschiedene Körper nachgewiesen, aber ebenfalls keine freie Chrysophansäure. 1. *Chrysarobin,* $C_{15}H_{12}O_3$, welches mit dem Chrysophanhydroanthron übereinstimmt, das durch Reduktion der Chrysophansäure erhalten wird; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 204° C. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wird es in Diacetylchrysarobin vom Schmp. 193° übergeführt, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht daraus die Triacetylverbindung; 2. *Dichrysarobin-Methylester,* $C_{31}H_{26}O_7$, Schmp. 160°. Es liefert eine lösliche Pentaacetylverbindung, die mit dem von Hesse gewonnenen Hexaacetyldichrysarobin identisch ist; 3. *Dichrysarobin,* $C_{37}H_{24}O_8$; dieser Körper schmilzt nicht unterhalb 250° C., erschwärzt sich und wird zersetzt. Bei der Acetylierung wurde ein Hexaacetyldichrysarobin vom Schmp. 179 bis 181° C. erhalten; 4. der Körper $C_{17}H_{14}O_4$ vom Schmp. 181° C., derselbe liefert eine bei 215 bis 216° C. schmelzende Acetylverbindung. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind in dem käuflichen Chrysarobin nur in geringer Menge vorhanden. Methylchrysarobin wurde in dem untersuchten Produkte nicht aufgefunden. Chrysarobin, sowie Dichrysarobin geben bei der Oxydation Chrysophansäure und bei der Reduktion mit Zinkstaub β-Methylanthracen. Die aus Rhabarber gewonnene rohe Chrysophansäure enthielt reine Chrysophansäure und den Methylester des Dichrysarobins, nicht aber den Methylester der Chrysophansäure, wie früher von Hesse angegeben wurde.

*Studien über den Gehalt der Indigofera tinctoria an Indican, sowie über die Gewinnung des Indigo;* von A. Schulte im Hofe[1]. Verf. macht sehr interessante Mitteilungen über die Kultur der Indigofera und die Gewinnung des Indigos. Außerdem teilt er die Resultate seiner chemischen Untersuchungen von Indigoferapflanzen in verschiedenen Stadien des Wachstums und von verschiedenen Pflanzungen mit, woraus hervorgeht, daß der Gehalt der Pflanze an Indican großen Schwankungen unterworfen. Während einige Pflanzen 0,26 % Indigo lieferten, wurden von anderen nur 0,066 bis 0,100 % erhalten. Üppig wachsende Pflanzen enthalten weniger Indigo als weniger gut entwickelte, langsam gewachsene Pflanzen. Verf. glaubt, daß es möglich ist, den Ertrag der Indigopflanzungen durch rationelle Kultur zu erhöhen, hält es aber für nicht ausgeschlossen, daß die ganze Indigokultur durch die Erfolge der in Deutschland bereits in hoher Blüte stehenden Fabrikation von künstlichem Indigo gänzlich vernichtet wird.

Im Hinblick auf Vergiftungserscheinungen, die durch *Verwechselung der Blüten von Sarothamnus scoparius mit Spartium junceum* aufgetreten waren, hat Audemard[2]) die Blütenteile letzterer Pflanze auf die Gegenwart von Alkaloïden und deren Lokali-

---

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 19. 2) Rep. de Pharm. 1901, Okt.

sierung in denselben untersucht. Er konnte sowohl im Kelch als auch in der Blumenkrone sowie in den Staubfäden — wenn auch nur in sehr geringer Menge — Alkaloïd nachweisen.

Caesar u. Loretz[1]) untersuchten ebenfalls die Blüten von *Spartium junceum*, sowie von *Sarothamnus scoparius* auf ihren Alkaloïdgehalt. Es ergab sich für erstere ein Gehalt von 0,214 % für letztere von 0,278 %. Da der Gehalt der letzten also höher ist wie derjenige der Blüten von Spartium junceum, so sind Caesar u. Loretz der Ansicht, daß die beobachteten Vergiftungserscheinungen lediglich auf den Gehalt der Blüten an Sparteïn überhaupt zurückzuführen sind.

*Über das Reservekohlehydrat der Samen von Trifolium repens* von H. Hérissey[2]). Die sich an die bekannten Arbeiten von Bourquelot und dessen Schülern anschließende Untersuchung des Reservekohlehydrats dieser Samen ergab, daß dasselbe gleichfalls ein Mannogalaktan ist und in seiner Zusammensetzung demjenigen des Luzerne- und Foenum graecum-Samen sehr nahe steht. Es wird ebenfalls, zum Teil wenigstens, durch die Seminase in assimilierbare, reduzierende Zucker gespalten.

## Piperaceae.

*Eine neue Pfefferart, Piper Famechoni-Heckel oder Kissipfeffer,* beschrieb A. Barillé[3]). Der Fruchtstand dieser Piperacee besteht aus 3—5 cm langen Trauben, die eine sehr verschiedene Anzahl von eiförmigen Beeren tragen, welch letztere, ähnlich den Cubeben, an der Basis einen Stiel besitzen. Sie haben eine schwarzbraune Färbung und sind, wenn auch im allgemeinen klein, doch von sehr verschiedener Größe. Sie liefern ein rötlich braunes, stark riechendes Pulver mit einem eigenartig aromatischen, scharfen und pikanten Geschmack. Im Vergleich zu dem nur 1—2 % ätherisches Öl enthaltenden gewöhnlichen Pfeffer enthält Kissipfeffer 4,47 % hiervon; dasselbe destilliert unter normalem Druck zwischen 255 und 260° C. Es ist ein hellgelbes, stark aromatisch riechendes Öl, dessen Verwendung für Parfümerizwecke sich empfehlen soll und das dem Kissipfeffer sein besonderes Aroma verleiht. Der Gehalt an Piperin beträgt nur 3,6 %, ist also geringer als der des schwarzen Pfeffers (5—8 %). Schließlich sei noch erwähnt, daß der Kissipfeffer am meisten Ähnlichkeit hat mit Piper guineense und Piper Clusii, mit denen er auch die große Menge ätherischen Öles und gefärbten Harzes gemeinsam hat.

## Polygonaceae.

*Untersuchungen über den chinesischen Rhabarber;* von A. Tschirch und K. Heuberger[4]). Bei successiver Behandlung

1) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1901.
2) Compt. rend. 130, 1719.
3) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1902, 106; d. Pharm, Ztg. 1902, 106.
4) Schweiz. Wchschr. f. Chem. und Pharm. 1902, 282.

des Rhabarbers im Perkolator mit verdünntem und starkem Alkohol und schließlich mit Ammoniak gehen alle für die abführende Wirkung in Betracht kommenden Substanzen in Lösung. Um letztere festzustellen, haben Verff. das alkoholische Extrakt nacheinander zuerst mit Äther, dann mit Aceton und mit Benzol-Alkohol, endlich den Rückstand mit Wasser und schließlich mit Alkohol erschöpft. Von für die Abführwirkung nicht in Betracht kommenden Körpern wurden außer Salzen Fett, ein pektinartiger Stoff, Cholesterin, etwas Gallussäure und ein rechtsdrehender Zucker isoliert. Als pharmakologisch wirksam wurden zwei Gruppen von Glykosiden erkannt: 1. Tannoglykoside, 2. Anthraglykoside. Beide sind als primäre Bildungen der Pflanze zu betrachten. Sie werden in den Auszügen und zum Teil auch schon in der Droge von ihren Spaltungsprodukten begleitet. Mit den bisher angewandten Methoden sind sie nicht scharf von einander zu trennen. Sie sind beide sehr zersetzlich. In den Auszügen wurden ferner gefunden die Spaltungsprodukte der Anthraglykoside: Chrysophansäure und ihr Methyläther, Rheum-Emodin und Rheïn. Alles deutet darauf hin, daß die Tannoglykoside neben den Anthraglykosiden vorkommen. Abführend wirken nur die Anthraglykoside und ihre Umsetzungs- und Spaltungsprodukte, die Tannoglykoside wirken adstringierend. Die Anthraglykoside sind Zuckeräther der Chrysophansäure, des Emodins und des Rheïns, die Tannoglykoside Zuckeräther eines Gerbstoffes. Bei der Hydrolyse der letzteren tritt neben Gallussäure und Zimtsäure ein gärungsfähiger linksdrehender Zucker, dessen Osazon bei 205—206° schmilzt, und ein Gerbstoff auf, den Verff. Rheumrot genannt haben. Die Hydrolyse der Anthraglykoside liefert neben Oxymethylanthrachinonen rechtsdrehenden Zucker. Das Osazon schmilzt bei 205—206°. Die primären löslichen Anthra- und Tannoglykoside zeigen die Neigung, leicht in sekundäre Glykoside und die Anthraglykoside schließlich in Nigrine überzugehen. Der wässerige Perkolatorauszug enthält viel Zucker, nur noch Spuren von Anthraglykosiden und etwas mehr Tannoglykoside. Im ammoniakalischen Auszug befindet sich viel Rheonigrin, das bei der Behandlung mit Salpetersäure Chrysaminsäure liefert. Harze, Rhamnetin oder rhamnetinartige Körper fehlen im Rhabarber. Unter den verschiedenen „Rhabarberstoffen" der Literatur ist nach den Verff. folgendes zu verstehen: Awengs Doppelglykosid ist im wesentlichen identisch mit dem Tannoglykosid der Verff. Doch enthält dasselbe Anthraglykosid. — Die Frangulasäure Awengs ist ein sekundäres Umwandelungsprodukt des Tannoglykosides, ist aber auch mit wechselnden Mengen Anthraglykosid verunreinigt. — Kublys Rheumgerbsäure und Hunkels Tannoid sind identisch mit dem Tannoglykosid, aber weniger rein. — Die Rheumsäure Kublys und Hunkels ist das Rheumrot der Verff., also eines der hydrolytischen Spaltungsprodukte des Tannoglykosides. — Schloßberger und Döppings Aporetin und Phaeoretin sind unreines, schwer löslich gewordenes Tannoglykosid. — Das Erythroretin ist ein Gemenge von Chrysophansäure, Emodin

und Rheïn. (Garots Erythrose ist Chrysaminsäure.) — Das Rheïn liefert nur ein Diacetylderivat, ist also als Tetraoxymethylanthrachinon nicht anzusprechen. Ihm kommt die Formel $C_{15}H_8O_6$ zu (nicht $C_{15}H_{10}O_5$ Hesse), was auf einen Methylenäther eines Tetraoxyanthrachinons stimmen würde. Die Cathartinsäure von Dragendorff, Greenish und Elborne ist ein mit Anthraglykosiden verunreinigtes Tannoglykosid, das auch mit stickstoffhaltigen Substanzen (Eiweißkörpern?) vermengt ist. Zu den Anthraglykosiden gehört auch Gilsons Chrysophan. Die sog. sekundären Glykoside Awengs sind sekundäre, meist schwer lösliche Umwandelungsprodukte der primären Tanno- und wohl auch der Anthraglykoside (jedenfalls der ersteren.). Die Nigrine sind wahrscheinlich Polymerisationsprodukte. Sie entstehen aus den Anthraglykosiden, bezw. deren Spaltungsprodukten.

*Vergleichende Untersuchungen über chinesischen und europäischen Rhabarber;* von Sigmund Jakabházy[1]). Schmitz, der sich als erster mit dem Ursprunge der Masern im Rhabarber beschäftigte, wies nach, daß diese mit den Blattspursträngen des Rhizoms im Zusammenhange stehen. Sie kommen daher immer nur in den Wurzelstöcken und nicht in den Wurzeln vor. Verf. hat sich bemüht, die diagnostische Bedeutung der Masern zu ermitteln und unterscheidende Merkmale zwischen den chinesischen und den einheimischen Rhabarbersorten aufzufinden. Die Untersuchungen führte er teils an Stücken der Sammlung des Grazer pharmakologischen Instituts, teils an angekauftem Material aus. Bei *Radix Rhei anglici planus* fand er sowohl auf dem Quer-, als auch auf dem medianen Längsschnitt Masern, auf der äußeren Fläche des Rhizoms konnte er sie jedoch nicht an allen Stücken finden. Die größere Zahl der Masern war nicht am Querdurchschnitte des normalen Längsbündels, sondern am Längsschnitte zu sehen. Die Struktur der einzelnen Masern unterscheidet sich von der des chinesischen Rhabarbers in erster Linie dadurch, daß der Bau der Masern regelmäßiger strahlig ist, die Markstrahlen sind nicht geschlängelt. In Wasser sieht man, daß die Zellen der Markstrahlen reichlich gelben Farbstoff enthalten, die zwischen den Markstrahlen befindlichen Zellen sind voll von Stärke. Auffallend ist ferner, daß die Markstrahlen im europäischen Rhabarber wenig Krystalldrüsen enthalten. Die innerhalb des Kambiums befindlichen Teile weisen keine Drusen auf. In den zylindrischen Stücken von *Rheum anglicum* sind die Masern nur auf medianen Längsschnitten mit bloßem Auge sichtbar, auf dem Querschnitt sieht man sie sogar mit der Lupe nur als kleine Fleckchen. Unter dem Mikroskop sieht man sie stets von einem Lichthof umgeben. Der regelmäßig strahlige Bau, der reiche Stärkegehalt und die geringe Zahl der Drusen ist wie bei den flachen Stücken. Bei *Rheum austriacum planum* fehlt der größte Teil des Markes, Masern finden sich bei allen Stücken. Es sind kleine, offene, konzentrische Gefäßbündel, die das Rhizom in der Querrichtung durchziehen. Die regelmäßige

1) Ztschr. d. allg. österr. Ap.-V. 1902, 553.

Struktur, der reiche Stärkeinhalt und die geringe Zahl von Krystalldrusen fällt hier noch mehr auf als bei dem englischen Rhabarber. In 10 armdicken zylindrischen Rhizomen von Rheum austriacum — *Radix Rhei austriaci majoris* — fanden sich überall Masern an medianen Längsdurchschnitten. Von 50 Stück *Radix Rhei austriaci minoris* hatten 37 Stück Holz- und Markstrahlen bis zum Mittelpunkt, in dem sich ein starkes, längslaufendes Gefäßbündel befand. Nur bei 6 Exemplaren waren keine Masern ersichtlich. Endlich besitzen auch *Rheum gallicum* und *Rheum germanicum* kleine braune Masern. Verf. fand Masern auch in den Wurzeln, zwar weniger zahlreich und klein; jedoch ist damit erwiesen, daß die Erklärung von Schmitz mindestens nicht allgemein gültig ist. Diese Wurzelmasern stehen mit den Leitbündeln nicht in Verbindung, sind vielmehr als isolierte Stränge zu verfolgen. Trotzdem kann die Lage und Richtung der Markstrahlen noch immer bei der Unterscheidung von chinesischem und europäischem Rhabarber zur praktischen Geltung gelangen. Verf. hält auch den reichlichen Stärkegehalt und den Mangel an Krystalldrusen im europäischen Rhabarber für charakteristisch. Die Herkunft des Rhabarberpulvers ist hiermit jedoch nicht festzustellen. Eine bessere Handhabe liefert hier schon die Bestimmung des Aschengehaltes. In chinesischem Rhabarber fand Verf. 8—25 % Asche — nur bei drei alten holzigen Stücken 3,5—6 % —; in europäischem Rhabarber wurden 1,3—6 % Asche festgestellt, nur eine armdicke zylindrische Radix Rhei anglici enthielt 8,2 % Asche. Die besten Anhaltspunkte für die Feststellung der Abstammung und der Güte des Rhabarbers kann selbstverständlich nur die quantitative Bestimmung seiner einzelnen Bestandteile ergeben. Verf. hat diese nach dem Verfahren von Aweng mit folgenden Ergebnissen ausgeführt:

| Name der untersuchten Droge | Extraktivstoffe, gewonnen mit $NH_3$ enthaltendem Alkohol | Chrysophansäure | Emodin | Pseudo-Emodin und Pseudo-Frangulin | Frangulasäure | Doppel-Glykoside |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Radix Rhei sinens. (Shensi mundata) | 47,3 | 3,71 | 1,70 | 2,64 | 3,91 | 21,2 |
| Radix Rhei sinens. (Shangai electa) | 39,5 | 2,92 | 1,31 | 2,33 | 3,21 | 22,3 |
| Radix Rhei sinens. (Canton electa) | 41,2 | 3,07 | 1,43 | 2,19 | 2,87 | 19,6 |
| Radix Rhei angl., mit Mark | 36,3 | 1,86 | 0,59 | 1,36 | 1,88 | 20,5 |
| Radix Rhei angl., von Mark befreite | 33,5 | 0,80 | 0,38 | 1,21 | 1,04 | 15,3 |
| Radix Rhei austriaci plana, ohne Mark | 27,5 | 0,54 | 0,41 | 0,69 | 1,70 | 14,7 |
| Radix Rhei austriaci, zylindrisch, mit Mark | 30,7 | 0,70 | 0,47 | 0,83 | 2,02 | 19,3 |
| Radix Rhei gallici, flach | 31,2 | 0,74 | 0,38 | 0,68 | 1,71 | 16,4 |

Besonders auffallend ist der hohe Gehalt an Chrysophansäure und Emodin im chinesischen Rhabarber. In jeder Beziehung am gehaltvollsten erwies sich der Shensi-Rhabarber, obwohl Hartwich neuerdings fand, daß die teuersten Shensisorten am wenigsten gehaltreich sind. Verf. weist ferner nach, daß die Oxymethylanthrachinone nach dem Verfahren von Aweng weitaus nicht vollständig gewonnen werden.

*Die Bestandteile von Polygonum Persicaria* wurden durch P. Horst[1]) ermittelt. Verf. fand im Kraute des gemeinen Knöterichs, Polygonum Persicaria: 10,07 % Wasser, 6,53 % Asche, 0,053 % ätherisches Öl, 1,92 % Wachs, 1,52 % Tannin, 5,42 % Schleim und Pektinstoffe, 2,18 % oxalsauren Kalk, Gesamtmenge des Stickstoffs 3,97 %, Ammoniak 0,31 %, Cellulose 27,61 %, flüchtige Säuren 0,0464 %, Zucker 3,24 %.

Eine eingehende pharmakognostische Beschreibung des Krautes von *Polygonum aviculare,* dessen Aufnahme in die österreichische Pharmakopöe in Aussicht genommen ist, wurde von W. Mitlacher[2]) mitgeteilt.

### Quercaceae.

*Über den Ursprung des Tannins in Gallen;* von H. Kraemer[3]). Die von Cynips aciculata auf Quercus coccinea, Qu. imbricaria etc. erzeugten Gallen bestehen aus einem stärkereichen Nährgewebe, einer Hautschicht und den unregelmäßigen Parenchymzellen einer Gallenrinde. Die Zellen des innersten Gewebes enthalten Tanninvacuolen, die nach Behandlung mit 7 % Kupferacetat in Wasser, Alkohol, Glyzerin u. s. w. unlöslich werden. In der mittleren Gewebsschicht treten erst nach (Monate) langem Verweilen in Kupferacetat verschieden geformte Krystalle von gallussaurem Kupfer auf. Die äußersten Zellen endlich zeigen amorphe und krystallinische Niederschläge, in denen Tannin und Gallussäure vertreten ist. Wenn sich bei der Reife der Gallen die Gallussäure zum großen Teile in ihr Anhydrid verwandelt, dominiert das Tannin in ihnen, ohne daß die Gallussäure ganz verschwindet.

Eine durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung der unter dem Namen *Knoppern und Valonea* bekannten Gerbematerialien veröffentlichte Jos. Moeller[4]). Die Knopper ist bekanntlich eine Galle, welche durch den Stich von *Cynips calicis* in die weibliche Blüte der Stieleiche hervorgerufen wird und sich vom Grunde des Fruchtbechers aus entwickelt. — Unter Valonea versteht man die Fruchtbecher mehrerer in Griechenland und Kleinasien heimischen Eichenarten, vorzugsweise *Quercus Valonea* Kotschy und *Q. macrolepis* Kotschy Knoppern und Valonea werden gewöhnlich unzerkleinert — in Korn — gehandelt, da die Unter-

1) Chem. Centralbl. 1902, I, 56.
2) Pharm. Post 1902, 349.
3) Bot. Gazette 1901, 274; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 23.
4) Chem. Ztg. 1901, 771.

scheidung von Knoppern- und Valoneamehl durch den Laien nicht leicht ist. Mikroskopisch bietet die Unterscheidung keine besonderen Schwierigkeiten. Knoppermehl besteht hauptsächlich aus dem charakteristischen Schwammparenchym der Galle; stets finden sich in demselben auch Teile der Frucht und des Bechers, unter denen besonders charakteristisch sind: dickwandige Härchen, Stärke, Steinzellen, Oberhaut der Eichel; ferner Teile der mit den Knoppern eingesammelten Stengel und Blätter der Eiche. Im Valoneamehl fallen zunächst die zahlreichen, einzelnen oder gebüschelten, zum Teil sehr langen Haare auf, ferner Steinzellengruppen und Parenchym, dagegen fehlt Stärke, oder sie findet sich nur sehr spärlich, während das Knoppernmehl reichlich Stärke, aber viel weniger Haare enthält, die meist viel kürzer sind. Im übrigen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

*Einige interessante Einzelheiten über die Korkproduktion* [1]) lieferte ein algerischer Handelsbericht, dem zufolge man sich für die Zukunft einen großen Gewinn aus der Korkerzeugung für Algier verspricht. Nutzbringend wird die Korkeiche erst dann, wenn an ihr die sogen. „démasclage“ vorgenommen wurde; diese besteht in einem vorsichtigen Ablösen der jungen Rinde, worauf sich jedes Jahr die Rinde erneuert, aber erst 10—12 Jahre nach der Operation eine genügende, marktfähige Dicke erreicht. In Bezug auf diese hat die Regierung angeordnet, daß in ihren Forsten die Rinde eine Dicke von 25 mm erreicht haben muß, bevor sie in den Handel kommen darf.

## Ranunculaceae.

*Rhizoma Hellebori;* von A. Tschirch [2]). Da neuerdings vielfach verfälschtes Rhiz. Hellebori im Handel vorkommt, hat Tschirch mit E. Neuber die Anatomie der Helleborusdrogen und ihrer Verfälschungen einem erneuten Studium unterzogen. Auf Grund ihrer Untersuchungen geben sie folgende kurzgefaßte Übersicht über den Unterschied der hauptsächtlich in Betracht kommenden Helleborusdrogen mit ihren Verfälschungen. *Helleborus viridis.* A. Rhizom. Tangential gestreckte, stumpfkeilförmige oder fast quadratische Gefäßbündel. Großes Mark. — B. Wurzel. Gefäßbündel in jüngeren Wurzeln radial angeordnet, bei älteren zu einem fünf- bis siebenstrahligen Stern mit ausgesprochen spitzen Strahlen zusammengetreten. — C. Blätter. Langgestielt, handförmig, die einzelnen Blattabschnitte am ganzen Rande scharf gezähnt. Im Stengel Bastbeläge an den Gefäßbündeln. *Helleborus niger.* A. Rhizom. Radial gestreckte, spitzkeilförmige, größere Gefäßbündel. Kleineres Mark. — B. Wurzel. Vielfach bandförmig zusammengedrückt, mit einem sternförmigen Holzkern, dessen Strahlen stumpf sind. — C. Blätter. Kurzgestielt, lederartig, fußförmig, die Blattabschnitte nur im oberen Drittel seicht gezähnt. Im Blattsiel keine

1) Pharm. Journ., Nov. 30, 1901; d. Pharm. Ztg. 1902, 140.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 410.

Bastbelege an den Gefäßbündeln in Rhizom und Wurzel. — Verwechselungen: *Helleborus foetidus,* in Rhizom und Wurzel mächtiger, strahliger Holzkörper, mit starkem Libriform durchsetzt, ohne Mark (oder nur wenige Zellen). Blattstiele dreikantig. — *Helleborus caucasicus,* seltene Pflanze; das Holz der Wurzel zeigt strahliges Gefüge; der Siebteil nicht zwischen, sondern vor den Strahlen. Die Blätter ähnlich wie bei Helleborus viridis, die einzelnen Blattabschnitte aber breiter. Die Gefäßbündel im Stengel abwechselnd groß und klein. — *Helleborus purpurascens,* ebenfalls selten, schwach verästeltes Rhizom, die Gefäßbündel im Rhizom von Bastgewebe oben und unten umgeben, die Gefäße größer. In der Wurzel annähernd kreuzförmiger Holzkern, dessen Siebteile vor und nicht zwischen den Armen des Kreuzes liegen. Die Blätter doppelt so lang als breit. — *Actaea spicata.* Polsterartig flache Rhizome; die Gefäße von Bastbelegen umgeben, säulenförmig verdickter Holzteil, der bei dickeren Rhizomen leiterförmig erscheint. Lupenbild der Wurzel: charakteristisches Kreuz mit strahlig angeordneten Gefäßen. — *Adonis vernalis.* Zartes, unverzweigtes Rhizom, dicht besetzt mit zarten Nebenwurzeln. Gefäßbündel im Rhizom zwar keilförmig, aber nur aus wenigen locker angeordneten Gefäßen gebildet. Wurzel mit annähernd sternförmigem Holzteil, entfernt an Helleborus niger erinnernd. — *Trollius europaeus.* Kurzes Rhizom mit zarten Nebenwurzeln, breite, tangential gestreckte Gefäßbündel. Wurzel mit sternförmigem Holzkörper aus großen Gefäßen bestehend, ohne Mark.

Zur *Bestimmung des Hydrastins im Rhizoma Hydrastis* wenden Caesar u. Loretz[1]) folgendes, der Arzneibuchvorschrift für Extractum Hydrastis analoges Verfahren an: 6 g Rhizoma Hydrastis canadensis pulvis (mittelfein), 50 g Äther, 10 g Äther Petrolei, 6 g Liquor Ammon. caustici 0,960, werden unter häufigem und kräftigem Schütteln eine halbe Stunde lang maceriert, dann mit 6 g Wasser versetzt und so kräftig und lange geschüttelt, bis die überstehende Flüssigkeit blank erscheint, hierauf werden 50 g (= 5 g Rhizom.) rasch abfiltriert (ev. klar abgegossen) und in einer 10 g-Flasche nach einander mit 20—10—10 ccm Salzsäure von 1 % HCl im Schütteltrichter ausgeschüttelt, die vereinigten und filtrierten sauren Auszüge mit Liqu. Ammon. caustici übersättigt und nach einander mit 20—15—10 ccm Äther im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten filtrierten ätherischen Auszüge werden in einem gewogenen 200 ccm-Erlenmeyer-Kolben verdunstet der Rückstand zwei mal mit je ca. 5 ccm Äther, im Dampfbade abgeblasen und bei 100° getrocknet; man erhält so den Gehalt an Hydrastin in 5 g Droge. Das Alkaloïd scheidet sich in ätherischer Lösung bei einigem Stehen in harten Krystallen zum Teil aus; es ist deshalb erforderlich, die Untersuchung rasch auszuführen. Der Gehalt des Rhizoms an Hydrastin betrug 4,01—4,34 %.

1) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1902, Sept.

## Rhamnaceae.

*Einen Beitrag zur Anatomie und zur Chemie der Rhamnaceen* lieferte L. Gres[1]). Der Autor kam zu dem Schlusse, daß Frangulin und Emodin, welche auf chemischem Wege nicht getrennt werden konnten, besonders in den sprossenden Pflanzenteilen vorhanden sind; im Stengel, hauptsächlich im Mark und in der Wurzel in den parenchymatischen Geweben. Die Mengenverhältnisse schwanken je nach der Jahreszeit.

*Weitere Beiträge zur Kenntnis des wirksamen primären Glykosides der Frangularinde;* von E. Aweng[2]). Die Untersuchungen des Verf. haben ergeben, daß die abführende Wirkung der Frangularinde zweifellos einem Doppelglykoside zukommt, welches als Derivat von Oxanthrachinonverbindungen aufzufassen ist. In zweiter Linie sind noch Pseudofrangulin, Emodin und Chrysophansäure an der Abführwirkung beteiligt, während die Frangulasäure ohne Wirkung ist. Zur technischen Darstellung des Doppelglykosides aus der Frangularinde gibt Verf. folgendes Verfahren an: 100 g der grobgepulverten Rinde werden mit kochendem Wasser aufgebrüht, einige Stunden stehen gelassen und ausgepreßt. Die Kolatur wird auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm eingedampft, mit Ammoniak alkalisch gemacht und erst mit 100 ccm Alkohol (95 %), dann mit 60 ccm Äther gemischt. Das Doppelglykosid allein bleibt in Lösung. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol und Äther abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Verf. will versuchen dieses Verfahren auch als Wertbestimmungsmethode für Frangularinde auszuarbeiten. Das Verfahren läßt sich außer bei Frangula auch bei Sagrada und Rhabarber, bei Senna nicht ohne eine Abänderung, anwenden.

## Rosaceae.

*Vorkommen von Saccharose im Panamaholz;* von G. Meillère[3]). Das im Panamaholz sich findende Kohlehydrat wurde bisher für identisch gehalten mit dem von A. Meyer aus verschiedenen Caryophylleen isolierten Laktosin. Verf. hat diesen Zucker durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Dialysieren gereinigt und konstatiert, daß das Kohlehydrat des Panamaholzes nichts anderes als mit geringen Mengen Saponin verunreinigte Saccharose ist.

## Rubiaceae.

*Chinarinden aus Guatemala;* von C. Hartwich[4]). Zwei Muster von Chinarinden aus Guatemala, beide als von Cinchona Calisaya stammend bezeichnet, legte H. auf der Herbstversammlung des Apothekervereins des Kantons Zürich vor. Das eine Muster bestand aus prächtigen langen Röhren, die der besten Ware, die

1) Bull. des Scienc. Pharmacol. Nr. 6, Juin 1902; d. Pharm. Ztg. 1902, 728. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 372. 3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25, 141. 4) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 18.

wir aus Java zu sehen gewöhnt sind, an die Seite gestellt werden können. Der Alkaloïdgehalt betrug 8,2 %. Das zweite Muster bestand aus kürzeren Röhren, die durch Schaben von der Borke befreit waren, es enthielt 5,08 % Alkaloïde. Auffallend war die Dicke der Bastfasern, die bei dem ersten Muster zu 87 und bei dem zweiten zu 83 μ gefunden wurde. Bei vergleichenden Untersuchungen fand Gottfr. Meyer für C. Calisaya nur 71,4 μ und Reimers 70 μ. So dicke Bastfasern wie bei den vorgelegten Rinden fand Meyer nur bei C. Pahudiana.

Ein Werk von M. Reimers[1]) behandelt *die Kultur der Cinchonen.* Dieselbe ist im Aufblühen begriffen und im stande, mit einem Minimum von Arbeit ein Maximum an Stoff zu liefern. Der Hauptanteil bei dem Gelingen dieser Kulturen kommt der Chemie zu, welche die betreffenden Arten ausgesucht und die Vegetationsbedingungen bestimmt hat. Java ist hauptsächlich das Land der Cinchonen-Kultur, welche sich dort unter der einsichtsvollen Leitung der Regierung seit etwa 10 Jahren sehr emporgeschwungen hat. Daneben kommen Bolivia, Kolumbien und Saint Thomé in Betracht. Ceylons Ergebnisse lassen von Jahr zu Jahr nach. Von französischen Kolonien macht Madagaskar besondere Anstrengungen in der Kultur des Fieberrindenbaumes, doch zweifelt der Verfasser an günstigen Ergebnissen. Jedenfalls dürften Java gegenüber kaum andere Länderstriche zum Export in Frage kommen, sondern nur für den Lokalbedarf arbeiten. Für die Pharmazie scheint *Cinchona succirubra* die beste Art zu sein. *C. officinalis* liefert weit weniger Ertrag. In Südamerika herrscht *Cinchona Calisaya* mit vielen Hybriden vor; daneben sei *C. Ledgeriana* erwähnt. Der Verf. untersuchte dann C. succirubra und Calisaya genauer und kommt zu dem Schlusse, daß die Kultur weder bekannte Charaktereigenschaften verschwinden, noch neue entstehen lasse, doch traten die Merkmale in der Kultur nicht in derselben Schärfe wie sonst hervor. Bast wie Fasern sind bei wild wachsenden Exemplaren stärker entwickelt als bei gezüchteten, wohl in einer Art von Übereinstimmung mit dem Gehalte an Alkaloïden. So genau sich Rindenstücke von wild gewachsenen Exemplaren jener beiden Arten auseinander halten lassen, so schwierig wird die Sache bei längere Zeit in Kultur gewesenen Stämmen.

*Die Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde und ihren Präparaten;* von Ferd. de Mythenacre. Verfasser hat die Bestimmungsmethoden der holländischen Pharmakopöe von 1890, der schweizerischen von 1893, des D. A.-B. von 1900, des italienischen A.-B. von 1892, des österreichischen von 1893 und des englischen von 1898 nachgeprüft, sowie ein Verfahren, das für das neue belgische A.-B. vorläufig aufgestellt ist. Er bringt folgendes Verfahren in Vorschlag: 7 g fein gepulverte Chinarinde (Sieb 30 Maschen auf 1 cm) werden in einen 200 ccm-Kolben gebracht,

1) D. Botan. Centralbl. 1901, 90.
2) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 1902; d. Chem. Rep. 1902, 117.

140 g Chloroform und 10 ccm Liqu. Ammon. caust. hinzugefügt und drei Stunden unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt. Alsdann gibt man 3 g Traganth und 20 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig um und beschleunigt schließlich durch drehende Bewegung des Kolbens die Abscheidung des Chloroforms. Nach einstündigem Stehen filtriert man rasch 100 ccm der Chloroformlösung ab, destilliert das Chloroform ab und trocknet den Rückstand auf dem Wasserbade. Man nimmt den Rückstand mit der kleinstmöglichen Menge Chloroform auf und bringt in einen Scheidetrichter, der 15 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure enthält. Man spült 2 mal mit 5 ccm Chloroform und einmal mit so viel Äther nach, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt. Nach 5 Minuten langem Schütteln filtriert man die saure Lösung durch ein angefeuchtetes Filter und wäscht die Chloroform-Ätherlösung 3 mal mit je 10 ccm Wasser nach. Schließlich wäscht man das Filter nach und titriert die Säure mit $^{n}/_{10}$-Natronlauge unter Verwendung von Hämatoxylin als Indikator zurück. Die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Säure gibt, mit 0,0309 multipliziert, die Menge der in 5 g Rinde vorhandenen Alkaloïde. Man rechnet auf 100 g um unter Berücksichtigung des Wassergehaltes des Pulvers. Das Verfahren eignet sich auch zur Wertbestimmung der Chinatinktur, des trockenen und des flüssigen Extraktes. Das trockne Extrakt wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit Bimsteinpulver eingedampft, desgl. verfährt man mit der Tinktur und dem flüssigen Extrakte. Verf. stellt folgende Schlußfolgerungen auf: 1. Die Methoden zur Bestimmung der Chinaalkaloïde durch Schütteln mit einem Alkali als Fällungsmittel und einer geeigneten Extraktionsflüssigkeit sind die am schnellsten und praktischsten ausführbaren. 2. Chloroform eignet sich allein als Extraktionsflüssigkeit für die Chinaalkaloïde. 3. Ammoniak ist das beste Alkali zur Fällung. 4. Die Titriermethoden führen allein zu genauen Ergebnissen.

*Über die Radix Ipecacuanhae und ihre Alkaloïde;* von R. Kobert[1]). In Deutschland und England ist von den beiden echten Ipecacuanhawurzeln nur die Rio-Ipecacuanha offizinell, der Gebrauch der Karthagena-Ipecacuanha ist in den Apotheken nicht gestattet. Verf. wirft in einem Vortrage, den er im Rostocker Ärzteverein gehalten hat, die Frage auf, ob die alleinige Zulassung der Rio-Ipecacuanha zur Benutzung in der Apotheke Sinn hat. Die besseren Sorten der Karthagena-Ipecacuanha weisen nicht nur einen höheren Gehalt an Gesamtalkaloïden auf als die Rio-Ware, sondern stehen selbst in Bezug auf den Emetingehalt der Rio-Wurzel nicht nach; die weniger guten Sorten der Karthagena-Wurzel sind an Emetin allerdings ärmer. Im Durchschnitt fanden Paul und Cownley in der Rio-Wurzel 1,45 % Emetin und 0,52 % Cephaëlin; in der Karthagena-Ipecacuanha 0,89 % Emetin und 1,25 % Cephaëlin. Körner fand in der Rio-Ipecacuanha 1,0 % Emetin und 0,5 % Cephaëlin und in der Karthagena-Ipecacuanha 1 % Emetin und

1) Münch. med. Wchschr. 1902, 1027.

1 % Cephaëlin. Beide Untersuchungen stimmen darin überein, daß die Karthagena-Ipecacuanha doppelt soviel vom brechenerregenden Cephaëlin enthält als die Rio-Droge, und daß sie daher der letzteren als Brechmittel bei weitem vorzuziehen ist, während für die Anwendung als zu verschluckendes Expektorans der Rio-Ipecacuanha der Vorzug gebührt. Da jedoch das Emetin eine erhebliche herzschwächende Wirkung besitzt und da bei Phthisikern das Herz schon so wie so geschwächt zu sein pflegt, ist es Verf. doch fraglich, ob man die innerliche Darreichung der Ipecacuanha überhaupt in der althergebrachten Weise fortsetzen soll. Verf. ist der Meinung, daß man die Wirkung recht gut auf diejenigen Teile beschränken kann, die die Nausea und Expektoration vermitteln, d. h. auf den Rachen und Schlundkopf. Man lasse einfach mit einer Lösung der Alkaloïde gurgeln und dann die Lösung wieder ausspucken. Allenfalls soll man die genannten Teile auch damit bespritzen oder bepinseln. Falls man diese Formen der Anwendung wählt, braucht man das erbrechenerregende Cephaelin nicht zu meiden, weil es das Erbrechen nur vom Magen aus hervorruft. Für die Armenpraxis würde unter solchen Umständen die schon an sich billigere und dabei noch wesentlich an Gesamtalkaloïd reichere Karthagena-Ipecacuanha unbedingt vorzuziehen sein. Was die dafür zu wählende Form der pharmazeutischen Verarbeitung anlangt, so ist für die Rio- und Karthagena-Ipecacuanha das, dem alten Schlendrian zu liebe, immer noch so sehr beliebte Infusum endlich beiseite zu schieben, da es nicht nur teuer ist, sondern auch die Zersetzung der beiden sehr empfindlichen Alkaloïde begünstigt und sie überhaupt nur unvollkommen auszieht. Viel besser und billiger sind das Fluidextrakt und — so lange wir dieses bei uns noch nicht haben — die Tinktur. Beide sind für die nur lokale Anwendung aus der Karthagena-Wurzel herzustellen. Zur Verwendung als Brechmittel ist die Karthagena-Wurzel in Pulverform (0,5—1,0 g) innerlich zu verabfolgen. Der Meinung von Busse und Lohmann, daß die Anwendung der Ipecacuanha als Brechmittel heutzutage kaum noch in Betracht komme, tritt Verf. energisch entgegen. (Die meiste Ipecacuanha wird in Deutschland wohl als Infusum verwendet, in zweiter Linie dürfte für die Verwendung der Wurzel das Doversche Pulver in Betracht kommen; zur Darstellung der Tinktur, des Brechweines und anderer Brechmittel findet wohl der geringste Teil der in Deutschland verbrauchten Ipecacuanhawurzel Anwendung.)

*Die Wertbestimmung der Ipecacuanhawurzel;* von G. Frerichs und Natalio de Fuentes Tapis[1]). Die Verff. geben zunächst eine Zusammenstellung der bisher zur Wertbestimmung der Ipecacuanhawurzel vorgeschlagenen Methoden und eine kritische Besprechung derselben. Die Ipecacuanhawurzel enthält nach den Untersuchungen von Paul und Cownley bekanntlich 3 Alkaloïde, Emetin $C_{30}H_{44}N_2O_4$ Cephaëlin $C_{28}H_{40}N_2O_4$ und Psychotrin,

1) Archiv d. Pharm. 1902, 390.

dessen Formel bislang noch nicht bekannt ist. Die Richtigkeit dieser Formeln wurde von den Verff. bestätigt. Für die Bestimmung der Menge dieser Alkaloïde kommen folgende Eigenschaften derselben in Betracht: Emetin läßt sich mit Natronlauge, Natriumkarbonat oder Ammoniak freimachen und mit Äther oder Äther-Chloroform ausschütteln. Cephaëlin wird von Natronlauge zum größten Teil zurückgehalten und läßt sich deshalb nur teilweise ausschütteln. Es geht in Äther oder Äther-Chloroform vollständig über, wenn es mit Natriumkarbonat oder mit Ammoniak freigemacht wird. Psychotrin kann durch Natronlauge und Ammoniak freigemacht werden, nicht aber durch Natriumkarbonat. Es geht nicht in reinen Äther über, wohl aber in Chloroform oder Äther-Chloroform. Die Methode des D. A.-B. IV gibt falsche Resultate, weil zum Freimachen der Alkaloïde Natronlauge verwendet wird. Will man nun das Emetin und das Cephaëlin bestimmen (die Bestimmung des Psychotrins ist nach Ansicht der Verff. überflüssig), so ist folgendes Verfahren anzuwenden: 6 g der fein gepulverten (nicht vorher bei 100° getrockneten) Wurzel werden in einem trockenen Arzneiglase mit 60 g Äther durchgeschüttelt, darauf werden 5 ccm Ammoniakflüssigkeit oder 5 ccm Natriumkarbonatlösung (1 = 3) hinzugefügt und unter wiederholtem Umschütteln 1 Stunde stehen gelassen. Darauf werden 10 ccm Wasser hinzugefügt und nach kräftigem Schütteln 50 g des Äthers in ein Kölbchen abfiltriert. Der Äther wird auf dem Wasserbade bis auf etwa die Hälfte verdunstet und der Rückstand in einem Scheidetrichter mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ausgeschüttelt. Die Säure wird dann durch ein kleines Filter in eine Flasche von 200 ccm Inhalt filtriert, der Äther noch zweimal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt und dieses durch dasselbe Filter filtriert. Zu der saueren Flüssigkeit fügt man alsdann noch soviel Wasser, daß die Gesamtmenge etwa 100 ccm beträgt und soviel Äther, daß derselbe nach dem Umschütteln eine Schicht von etwa 1 cm Höhe bildet. Darauf fügt man 5 Tropfen Jodeosinlösung (1 : 250) hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Durch Multiplikation der Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, welche zur Bindung der Alkaloïde erforderlich gewesen ist, mit 0,0241 erfährt man die Menge des Emetins und Cephaëlins, welche in 5 g der Wurzel enthalten war, den Prozentgehalt also einfach durch Multiplikation der Anzahl der Kubikzentimeter mit 0,482. Will man die Wertbestimmung gewichtsanalytisch ausführen, was immer dann zu empfehlen ist, wenn nur selten eine Untersuchung der Ipecacuanhawurzel ausgeführt wird, so ist folgender Weg einzuschlagen: Der die Alkaloïde enthaltende Äther (50 g = 5 g Ipecacuanhawurzel) wird mit 5 ccm verdünnter Salzsäure und 10 ccm Wasser in einem Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt und die sauere wässerige Schicht in einen anderen Scheidetrichter gebracht. Der Äther wird dann noch zweimal mit je 10 ccm Wasser geschüttelt, welche ebenfalls in den anderen Scheidetrichter gebracht werden. Die sauere Flüssigkeit wird dann mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit ver-

setzt und mit 50 g Äther geschüttelt. Nach dem Ablassen der unteren wässerigen Schicht werden alsdann von dem Äther 40 g in ein gewogenes Kölbchen filtriert, der Äther verdunstet und das Kölbchen nach einstündigem Trocknen bei 100° gewogen. Man erhält so die Menge des in 4 g der Droge enthaltenen Emetins und Cephaëlins und den Prozentgehalt also durch Multiplikation mit 25. Das auf diese Weise rein isolierte Alkaloïdgemisch könnte man auch noch titrieren, indem man dasselbe in 5 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure auflöst, Wasser, Äther und Jodesin hinzufügt und mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge zurücktitriert. Es tritt aber durch das Trocknen immer eine geringe Zersetzung der sehr empfindlichen Alkaloïde ein, so daß die zu titrierenden Lösungen ziemlich stark gefärbt sind, weshalb der Farbenumschlag nicht sehr deutlich ist und das Ergebnis der Titration unsicher macht. Es müßte ja eigentlich stets das Ergebnis der Titration mit dem der Gewichtsanalyse übereinstimmen, wodurch ein gewisser Beweis dafür erbracht würde, daß auch wirklich Ipecacuanhaalkaloïde vorliegen und nicht etwa eine Aufbesserung der Droge (wenn sie in Pulverform vorliegt) mit einem anderen Alkaloïd oder anderen organischen Basen stattgefunden hat, leider wird es aber nicht möglich sein, aus dem Minder- oder Mehrverbrauch eines oder einiger Zehntelkubikzentimeter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure auf das Vorhandensein fremder Basen mit Sicherheit zu schließen. Etwas mehr Sicherheit bietet eine Identitätsreaktion auf Cephaëlin, welche sehr charakteristisch ist. Reines Cephaëlin als freie Base löst sich in Fröhdes Reagens (molybdänsäurehaltige Schwefelsäure) fast farblos auf, fügt man nun eine Spur Salzsäure oder besser Chlornatrium hinzu, so tritt eine intensiv blaue Färbung auf, ebenso löst sich auch das salzsauere Cephaëlin in Fröhdes Reagens mit intensiv blauer Farbe. Emetin gibt mit Fröhdes Reagens keine Färbung, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure. Um nun nachzuweisen, daß Ipecacuanhaalkaloïde vorliegen, löst man den Alkaloïdrückstand in Fröhdes Reagens und fügt dann ein Körnchen Chlornatrium hinzu, es muß dann eine dunkelblaue Färbung auftreten. Will man beide Alkaloïde getrennt bestimmen, so läßt sich folgender Weg einschlagen: Man bestimmt zunächst den Gesamtgehalt nach der oben beschriebenen Methode. Alsdann wiederholt man die Bestimmung, entfernt dann aus dem Äther durch dreimaliges Schütteln mit etwa 10 ccm Natronlauge das Cephaëlin und bestimmt dann das Emetin allein, aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich die Menge des Cephaëlins. Will man auch noch das Psychotrin bestimmen, so führt man eine dritte Bestimmung aus, wobei man mit Äther-Chloroform ausschüttelt. Von der Gesamtmenge der drei Alkaloïde subtrahiert man dann die Menge des Emetins und des Cephaëlins. Für die Praxis genügt nach Ansicht der Verff. die Bestimmung von Emetin und Cephaëlin zusammen.

In *indischer Ipecacuanhawurzel* fanden Paul u. Cownley[1])

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1680.

die drei Alkaloïde in ungefähr demselben Mengenverhältnis wie in der offizinellen Wurzel. Die neuesten Analysen der genannten Verfasser geben nunmehr folgendes Bild:

| Es enthält: | Indische Ipecac. | Rio-Ipecac. | | Kolumbische Ipecac. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Wurzel | Stengel | zwei Sorten | |
| | % | % | % | % | % |
| Emetin | 1,39 | 1,45 | 1,18 | 0,89 | 0,89 |
| Cephaëlin | 0,50 | 0,52 | 0,59 | 1,25 | 0,93 |
| Psychotrin | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,14 |
| Gesamt-Alkaloïde | 1,98 | 2,01 | 1,80 | 2,19 | 1,98 |

Entgegen der Ansicht von Frerichs und de Fuentes, daß die Bestimmung der Gesamtalkaloïde in der Ipecacuanhawurzel genügt treten Paul u. Cownley[1]) dafür ein, daß man, entsprechend der verschiedenartigen Wirkung von Emetin und Cephaëlin, diese Stoffe getrennt bestimmen soll. Sie stützen sich dabei auf eine Arbeit von R. B. Wild, die unlängst in der Lancet erschienen ist und, ähnlich den Lowinschen Untersuchungen, dahin geführt hat, die pharmakologischen Wirkungen des Emetins und Cephaëlins scharf zu trennen, und schlagen zur etwaigen Aufnahme in der Pharmakopöe die beständigen salzsauren oder bromwasserstoffsauren Alkaloïde vor, die seinerzeit von Paul beschrieben worden sind.

Ähnliche Beobachtungen bezüglich der *Wertbestimmung der Ipecacuanhawurzel* wie Frerichs und de Fuentes machte auch G. Fromme[2]). Derselbe empfiehlt ebenfalls, das Psychotrin nicht mit zu bestimmen und die Bestimmung der beiden anderen Alkaloïde unter Anwendung von Ammoniak und reinem Äther auszuführen.

In den Angaben des Prozentgehaltes an Alkaloïden in der Ipecacuanhawurzel können, wie Gehe & Co.[3]) dies in der eigenen Praxis wiederholt beobachtet haben, Differenzen in nicht unbeträchtlicher Höhe vorkommen, je nachdem man den Gehalt auf die mit dem Holzkern grob gemahlene Wurzel bezieht oder auf das aus ihr lege artis bereitete, bei 100° getrocknete feine Pulver, bei dem natürlich die größte Menge des Holzkernes in Wegfall gekommen ist. Auf letztere Art kann man leicht einen Alkaloïdgehalt von 2,5 bis 2,9 % finden, während er bei der ersten Methode weit darunter liegt.

*Die Blüten des Kaffeebaumes,* welche in getrocknetem Zustande gelbbraun aussehen, gewürzig riechen und intensiv bitter schmecken, enthalten nach L. Grafs[4]) Untersuchungen etwa 1 % (0,046 g in 5 g) Coffeïn und wahrscheinlich auch Kaffeegerbsäure.

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1683; Pharm. Ztg. 1902, 799.
2) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1902, September.
3) Handelsbericht von Gehe & Co. 1902, April.
4) Ztschr. f. öff. Chem. 1902, Nr. 8.

Außerdem konnte darin Phytosterin und reduzierender Zucker nachgewiesen werden.

### Rutaceae.

*Zur Pharmakologie der Ruta graveolens;* von L. G. Schilling[1]). Das Glykosid Rutin, welches Zwerger und Dronke durch Kochen des Krautes mit verdünnter Essigsäure erhalten haben, kann auch durch Wasser allein ausgezogen werden. Die elementare Zusammensetzung beider Präparate ist übereinstimmend. Außer den toxisch wirkenden Stoffen, dem ätherischen Öl und dem Methylnonylketon kann aus der Ruta graveolens ein Harz isoliert werden, welches stärker wirkend ist, als die genannten Bestandteile. Die Gartenraute enthält gleichfalls einen „Bitterstoff", welcher aber weniger toxische Eigenschaften hat als das Harz und am besten mit Äther gewonnen wird. Cumarin, welches angeblich in Ruta graveolens enthalten sein soll, wurde nicht gefunden. Der von Zwerger und Dronke isolierte Stoff ist identisch mit dem Körper des Ätherauszuges. Das Methylnonylketon wirkt stärker auf Tänien als auf Askariden, ist aber nicht als Anthelminticum zu betrachten, da es auf das Zentralnervensystem wirkt. Das Harz wirkt stärker auf Askariden und schwächer auf Tänien. Die Bitterstoffe wirken aber umgekehrt.

### Salicaceae.

*Salicin und Salinigrin* wurden von Jowett[2]) besprochen. Je nach der Art der Weide oder Pappel, je nach den Wachstumsbedingungen derselben und der Jahreszeit ist der Gehalt der Weiden- und Pappelrinde an Salicin sehr verschieden. Manchmal enthält dieselbe überhaupt kein Salicin, was besonders bei weiblichen Pflanzen im Juli beobachtet wurde. Im Herbst scheint der Salicingehalt im allgemeinen zuzunehmen. Im April enthält die Rinde weiblicher Bäume oft dreimal mehr Salicin als die der männlichen Pflanzen, während letztere im Juli den Höchstgehalt erreichen, wenn das Glykosid in den weiblichen Bäumen beinahe verschwunden ist. Wahrscheinlich spielt das Salicin die Rolle eines Reservenährstoffs, der aber, wohl aus den angegebenen Gründen, nicht in allen (33) von dem Verf. untersuchten Rindenproben nachzuweisen war. Salinigrin wurde nur in der Rinde von *Salix dicolor Muhl.* nachgewiesen.

### Sapindaceae.

*Njuyu-Früchte und -Samen;* von Ed. Schaer[3]). Die Njuyu-Früchte und -Samen sind zum ersten Male von Walther Busse aus Deutsch-Ostafrika nach Europa gebracht worden. Die Stammpflanze wurde von Radlkofer als *Dialopsis africana Rad.*, Sapin-

1) Dissert. Dorpat 1902; Chem. Ztg. 1902, Rep. 21.
2) The British Pharm. Conference; Pharm. Ztg. 1902, 665.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 213.

daceae bestimmt. Früchte und Samen, die in frischem Zustande als giftig gelten, wurden bei einer Hungersnot von den Eingeborenen von Rovuma wiederholt mit Wasser ausgekocht und der stärkehaltige Rückstand gegessen. Schaer hat Früchte und Samen durch A. Beitter untersuchen lassen. Die Früchte sind braungrüne, regelmäßig eirunde Beeren, 2,5—3 cm lang, auf der ganzen Oberfläche von feinen Haaren bedeckt. Durchschneidet man die Frucht, so erblickt man in die eine zentrale Höhlung genau eingebettet den unregelmäßig eiförmigen Samen, der leicht herauszunehmen ist. Er ist 1,6 cm lang bei einer größten Breite von 1,1 cm und besteht aus zwei großen, meist plankonvexen Keimlappen, die sich leicht, meist jedoch mit teilweise gewellter Fläche von einander trennen lassen und dadurch häufig von verschiedener Größe sind. Sie sind dem Würzelchen so angewachsen, daß dieses beinahe vollständig samt dem Knöspchen von den Keimlappen eingeschlossen ist und nur wenig aus dem Samen herausragt. Dieser ist von der hellbraunen, von dunkelen Streifen und Flecken durchzogenen Samenhaut bedeckt. Die Fruchtwand hat einen Durchmesser von 3 bis 4 mm. Endosperm und Perisperm sind nicht vorhanden. Die Stärkekörner sind zusammengesetzt, zerfallen sehr leicht; die Bruchkörner haben meist rundliche Gestalt mit einer ebenen Berührungsfläche. Chemisch wurde ein Saponin isoliert, das leicht löslich in Wasser ist, löslich in verdünntem Alkohol, in heißem konzentrierten und absoluten Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten größtenteils wieder ausscheidet. Es ist unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Benzol. Die Reaktion ist schwach sauer. Durch Emulsin ist keine Spaltung des Körpers wahrzunehmen, wohl aber durch verdünnte Säuren. Das Saponin reizt die Schleimhäute heftig. Alle Muskeln, mit denen es in direkte Berührung kommt, werden gelähmt. Ein Alkaloïd war neben Saponin nicht nachweisbar. Der Stärkegehalt der ausgekochten Samen betrug 16,8 %, der Stickstoffgehalt der trockenen Samen 1,96 % = 12,25 % Eiweißsubstanz.

### Sapotaceae.

*Über den Zucker der Mahwa-Blüten.* Der Mahwa-Baum *(Bassia latifolia)* ist in Indien und auf den indischen Inseln weit verbreitet; denn sein festes und sehr hartes Holz ist als Nutzholz sehr gesucht, die Früchte dienen zur Nahrung, die Fruchtkerne liefern ein in rohem und aromatisiertem Zustande viel gebrauchtes Fett, und aus den Blüten brauen die Eingeborenen einen Trinkbranntwein, dessen widerlicher Geschmack ihn aber für Europäer ganz ungenießbar macht. Der Mahwa-Baum wirft im Frühjahr seine alten Blätter ab, und bevor sich die neuen entwickeln, erscheinen, meist im März oder April, die ganz ungeheuren Mengen der Blüten, deren fleischige Blätter alsbald abfallen; ein einziger Baum liefert mehrere hundert Kilo Blütenblätter, aus denen bis 60 Liter Alkohol gewonnen werden können. Die getrockneten Blütenblätter sind bräunlich, sehr süß und von rosinenartigem Geruche, werden in diesem Zustande auch verkauft und exportiert

und bilden in manchen Gegenden schon seit vielen Jahrhunderten einen wichtigen Handelsgegenstand. Steudemann, der eine Reihe von Jahren in Ostindien und Java tätig war, hat durch Ausziehen frisch abgefallener Mahwa-Blüten mit Weingeist und allmähliches Eindunsten des Extraktes einen Sirup dargestellt, der durch E. O. v. Lippmann[1]) auf seinen Zucker untersucht wurde. Der Sirup enthielt nur Invertzucker, und es gelang auf keine Weise auch nur eine Spur Rohrzucker aus ihm abzuscheiden. Die Frage, ob die Mahwa-Blüten im ursprünglichen Zustande nicht dennoch mehr oder weniger Rohrzucker enthalten ist, wie Lippmann sich äußert, wohl nur durch Untersuchungen an Ort und Stelle zu entscheiden, denn es erscheint keineswegs ausgeschlossen, daß eine Inversion durch Säuren oder Enzyme schon während jenes Zeitraumes stattfindet, der vom Augenblicke des Aufblühens bis zu dem des Abfallens und Einsammelns der Blumenblätter verstrich.

### Scrophulariaceae.

*Über die physiologische Wirkung der Digitalis- und Strophanthus-Drogen;* von H. Ziegenbein[2]). Bei der bekannten Tatsache, daß die Digitalisblätter und deren Präparate außerordentlich in der Wirkung schwanken, lag der Gedanke nahe, mit dieser wichtigen Herzgiftpflanze rationelle Kulturversuche anzustellen und auf diese Weise durch Züchtung einer konstanten Rasse zu probieren, die großen Schwankungen in der Wirkung und auch die Nebenwirkungen auszuschalten. Da eine einwandfreie chemische Bestimmungsmethode der Glykoside nicht zu Gebote steht, so konnte nur eine pharmakologische Prüfungsweise der Digitalisblätter und der aus diesen bereiteten Präparate vorgenommen werden, welche von Hans Meyer ausgeführt wurde. Diese Prüfung besteht darin, daß frischgefangenen, männlichen Landfröschen ungefähr gleichen Gewichts (25 g) verschiedene Extraktmengen subkutan in den rechten Schenkellymphdrüsensack eingespritzt werde und nun der Eintritt oder Nichteintritt des systolischen Herzsillstandes binnen 2 Stunden am freigelegten Herzen beobachtet wird. Die niedrigste Extraktmenge, die den Herzstillstand hervorruft, ist als Grenzwert anzusehen. Hieraus läßt sich unter Berücksichtigung des Froschgewichts der Giftwert auf eine Einheit, wofür 100 g Froschgewicht gewählt sind, berechnen. Zur Untersuchung der Droge bestimmt Ziegenbein zunächst den Trockenverlust, bereitet dann aus der Menge grob gepulverter lufttrockener Blätter, die gleich 2,5 g trockener Blätter ist, einen alkoholischen Auszug, dunstet den Alkohol ab und stellt mit Wasser auf 100 ccm ein. 4 ccm Extraktlösung sind dann = 1 dg oder 0,4 ccm = 1 cg trockener Digitalisblätter. 0,4 ccm müssen bei Benutzung von 25 g schweren Fröschen und Normierung des Giftwertes der Blätter auf 0,04 g Droge: 100 g Froschgewicht den gewünschten Effekt, systolischen

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1448.
2) Ber. d. D. pharm. 1902, 335.

Herzstillstand in 2 Stunden, hervorbringen. Mit Benutzung dieser Methode hat Verf. bei 14 untersuchten Blattproben Differenzen im Wirkungswert von 100—250 % nachweisen können. Es gelang ferner, mit diesem Verfahren den Beweis für die nicht vollständige Zuverlässigkeit der Digitoxinbestimmungsmethoden von C. Keller und G. Fromme zu erbringen. Hierbei wurde mehrfach beobachtet, daß nach Verabreichung von Digitoxin häufig systolischer Herzstillstand eintrat, daß aber nach kürzerer oder längerer Zeit die Ventrikelbewegungen von neuem begannen. Dies bestätigt die Beobachtungen der Ärzte am Krankenbett. Eine zwar langsam eintretende, aber andauernde Wirkung wird einzig und allein durch die Droge selbst ausgelöst, welche die gesamten Alkaloïde enthält. Die Frage, ob Blätter einjähriger Pflanzen schwächer wirken als die der offizinellen Droge, kann Verf. noch nicht beantworten. Der Wirkungswert des aus den Blättern bereiteten Pulvers geht bei der Aufbewahrung im Verhältnis viel schneller zurück, als bei der unzerkleinerten Droge. Bei der Darstellung von Infusen kühlen einige die Infundierbüchse mit Inhalt nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbade sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab, andere lassen bei Zimmertemperatur erkalten, noch andere brühen die Droge einfach mit heißem Wasser ohne nachfolgendes Erwärmen im Wasserbade. Einen wesentlichen Unterschied hat Z. bei den nach diesen 3 Verfahren aus ein und denselben Digitalisblättern bereiteten Infusen nicht finden können. Hingegen ist es nicht gleichgültig, ob man grob gepulverte oder geschnittene Digitalisblätter für ein Infusum verwendet, hier besteht ein Unterschied von 25 % zu Gunsten des Pulvers, aus dem Infuse zu bereiten nicht ratsam sein dürfte. Bei den Tinkturen sieht man dieselben Schwankungen wie bei den Blättern. Ein Fluidextrakt (1 : 1) wirkt 8 mal schwächer als Droge. Ein Dialysat aus Digit. purpurea hatte einen Giftwert von 1 auf 100 Frosch, ein anderes einen solchen von 1,2; ein Dialysat aus Digit. grandiflora bewirkte in einer Menge von 0,8 g systolischen Herzstillstand bei 100 g Frosch. — Verf. hat dann auch Strophanthus-Samen und -Präparate untersucht und muß bei ihnen dasselbe betonen wie bei Digitalis, daß nämlich die pharmakognostisch-mikroskopische und die chemische Prüfung allein nicht genügen, um die außerordentlich verschiedenen Strophanthussamen nur einigermaßen richtig zu bewerten. Unbedingt notwendig ist die Ergänzung der beiden Methoden durch eine physiologische Prüfung, der sicher der Hauptwert beizumessen ist.

*Digitoxin-Bestimmung in Digitalisblättern* nach Keller-Fromme[1]). 28 g gepulverte Digitalisblätter werden mit 280 g verdünntem Weingeist (70 %) in einer 400 g-Flasche drei Stunden lang unter öfterem Umschütteln maceriert, dann durch ein glattes Filter von 18 cm Durchmesser filtriert und (unter Berücksichtigung von durchschnittlich 3½ % Trockenrückstand) 207 g des Filtrates

1) Geschäftsbericht v. Caesar u. Loretz 1901.

(= 20 g Blätter) auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren auf ca. 25 g eingeengt und dann mit Wasser auf 220 g gebracht. Diese 220 g werden mit 25,0 Bleiessig versetzt, umgeschüttelt, durch ein Filter von 18 cm Durchmesser filtriert, 132 g des Filtrates in einem Erlenmeyer-Kolben mit einer Lösung von 5,0 Natriumsulfat in 7 g Wasser versetzt, und das Gemisch nach dem Umschütteln zum Absetzen beiseite gestellt. Das ausgeschiedene Bleisulfat setzt sich zum größten Teile ab. Man gibt nun dem Kolben durch Einstellen in eine Porzellanschale eine so schräge Lage, daß die Flüssigkeit fast die Kolbenöffnung überreicht, und läßt in dieser Stellung ruhig absetzen. Man gießt vorsichtig 130 g (= 10 g Digitalisblätter) ab, versetzt mit 2 g Ammoniakflüssigkeit und schüttelt 3—4 mal mit je 30 g Chloroform aus. Die Chloroformlösung filtriert man nach jedesmaligem Absetzen direkt aus dem Schütteltrichter in einen genau gewogenen Erlenmeyer-Kolben ab, destilliert und dampft das Chloroform im Wasserbade ab, trocknet und wägt das so erhaltene Roh-Digitoxin. Zur Reinigung desselben übergießt man es mit 3 g Chloroform und fügt nach erfolgter Lösung 7 g Äther und 50 g Petroläther zu, schwenkt um, wobei sich das Digitoxin flockig zusammenballt und filtriert durch ein kleines Filter. Das mit auf das Filter gekommene Digitoxin spült man mit heißem Alkohol in den Kolben zurück, verdunstet den Alkohol und trocknet bis zur Gewichtsbeständigkeit.

*Zur Prüfung der Folia Digitalis auf ihre Wirksamkeit* empfiehlt J. Gordon Sharp[1]) ein Verfahren, welches die zersetzende Wirkung der Enzyme auf die Glykoside zur Grundlage hat. Alle Vegetabilien enthalten bekanntlich Enzyme, deren Wirksamkeit auch nach dem Trocknen bei nicht allzu hoher Temperatur jahrelang bewahrt bleibt, ohne daß sie in die Erscheinung tritt, die aber sofort tätig werden, sobald die betreffende Droge feucht wird. In letzterem Falle wirken sie auf die Glykoside zersetzend und erleiden dabei selbst eine Zersetzung. Nun folgert Sharp: Sind in den Digitalisblättern aktive Fermente (Enzyme) nachweisbar, so muß der größere Teil der Glykoside ebenfalls noch intakt sein. Im anderen Falle wären die Glykoside gespalten, wobei, wie gesagt, auch die Fermente zu Grunde gehen. Man kann dies nun mit Hilfe von Amygdalin recht gut auf folgende Weise erfahren: Man löst 0,12 g Amygdalin in 30 ccm Wasser von 37° C. in einem weithalsigen Kolben, den man dann bei mäßiger Wärme zu Kontrolzwecken beiseite setzt. In gleicher Weise löst man dieselbe Menge Amygdalin, fügt aber der Lösung 0,36 g gepulverter Digitalisblätter hinzu. Auch diesen Kolben setzt man, nachdem er umgeschüttelt ist, an den gleichen Ort beiseite. Nach acht Tagen werden beide Lösungen geprüft. In der Amygdalinlösung wird sich nichts geändert haben, während der Inhalt des mit Digitalisblättern beschickten Kolbens stark nach bitteren Mandeln riechen wird. Legt man über den Hals desselben einen mit Silbernitratlösung

---

1) Pharm. Journ 1902, Nr. 1656; d. Pharm. Ztg. 1902, 269.

befeuchteten Glasstab, so wird derselbe innerhalb fünf Minuten mit Silbercyanid überzogen erscheinen. Es hat also das in den Blättern vorhanden gewesene Ferment das Amygdalin unter Entwicklung von Blausäure gespalten. Man kann dann zur Kontrole noch das Verfahren mit Fehlingscher Lösung heranziehen, indem man mit den Blättern eine Tinktur ansetzt, dieselbe bei niedriger Temperatur zur Trockne eindampft und das erhaltene Extrakt wieder mit Alkohol aufnimmt und unter Zusatz einer Mineralsäure kocht. Prüft man nun quantitativ mit Fehlingscher Lösung, so muß ein den gespaltenen Glykosiden entsprechender Niederschlag gewonnen werden, wobei allerdings das hauptsächlich wirksame Digitoxin, weil kein Glykosid, unberücksichtigt bleibt; mann kann aber natürlich aus der Menge der berechneten Glykoside auch auf das Vorhandensein entsprechender Mengen Digitoxin schließen.

*Jahreszeitliche Schwankungen in der Stärke des Wirkungswertes der Folia Digitalis.* Auf Grund eigener, mehrere Jahre hindurch fortgesetzter Beobachtungen teilt Focke[1]) mit, daß der jahreszeitliche Unterschied in der Wirkung der offizinellen Digitalisblätter größer ist, als man erwarten sollte. In den Monaten nach der Blatterneuerung in den Apotheken war die Wirkung derselben stets am stärksten und in dem halben Jahre vor der Erneuerung am schwächsten gewesen. Focke richtete daher die Stärke seiner Rezepte nach der Jahreszeit ein. Im Juli oder August, sobald die neuen Blätter in der Apotheke angekommen waren, verordnete derselbe für einen Erwachsenen 0,5, stieg dann von Monat zu Monat bis zum Oktober auf 1 g, bis Januar auf 1,5 g und endete im Juli schließlich bei 2 g, also bei etwa dem Vierfachen der ursprünglichen Höhe. Da nun der Arzt nicht immer wissen kann, wann die Digitalisblätter in den Sommermonaten in den Apotheken erneuert werden, wiederum aber eine allmähliche Abnahme der Wirkung der Blätter durch ihr Altern bedingt ist, empfiehlt Verf., auf den Rezepten die Gabe für alte und für neue Blätter gleichzeitig, den Monaten entsprechend, anzugeben. Zum Beispiel: Rp. Infusi foliorum Digitalis sive annuorum 2,0 sive recentium 0,6 ad 150,0. (Für [Folia] annua = vorjährige Blätter kann man noch praktischer die Jahreszahl hinzusetzen.) Focke zweifelt nicht, daß bei Nutzanwendung seiner Erfahrungen bezüglich der Verabreichung die Brauchbarkeit dieses so oft getadelten Heilmittels für die Praxis im wesentlichen Grade sich erweitern und erhöhen ließe.

*Aschengehalt von Folio Digitalis;* von M. Greshoff[2]). Die Angaben über den Aschengehalt der Digitalisblätter schwanken in der Literatur zwischen 8 % und 10 %. Greshoff hat neuerdings eine Aschenbestimmung derselben vorgenommen mit folgenden Resultaten: 1. In unversehrten Blättern des Handels von unzweifelhafter Echtheit und frei von Sand, Ernte von 1902, fand er nach Entfernung der Stiele 16,4 % Asche. 2. Im Digitalispulver des

1) Therapie d. Gegenwart 1902, 44.
2) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 44.

Handels fand er 21,3 % Asche (bei 5,8 % Wasser). 3. Im Digitalispulver aus einer Apotheke zu Rotterdam fand er 25,2 % Asche (bei 11,3 % Wasser). 4. Im Digitalispulver aus einer Apotheke zu Utrecht fand er 25,2 % Asche, das Pulver war über Kalk getrocknet. In allen vier Fällen war eine Verfälschung oder eine absichtliche Beimengung von Aschenbestandteilen vollständig ausgeschlossen; dafür bürgte auch die Zuverlässigkeit der Apotheker, welche die Pulver besorgten. Ein Höchstgehalt der Digitalisblätter an Asche von 8 % entspricht also nicht den Tatsachen, eher dürfte ein Mindestgehalt von 15 % gefordert werden.

Max Thelemann[1]) machte darauf aufmerksam, daß in Thüringen Digitalisblätter nicht immer von der zweijährigen Pflanze gesammelt werden, sondern häufig auch von der einjährigen Pflanze. Letztere Blätter besitzen eine dunklere Farbe und sind größer als die allein offizinellen Blätter der zweijährigen Pflanze. An Harzer Digitalisblättern machte Verf. diese Beobachtung nicht.

*Die Identität von Digitoflavon und Luteolin*, die bereits von Diller und v. Kostanecki vermutet worden war, wurde von Kiliani und Mayer[2]) auf Grund neuerer Beobachtungen bestätigt. Die Digitalisblätter enthalten also Luteolin, und die Bezeichnung Digitoflavon ist jetzt überflüssig.

*Über Herba Gratiolae;* von Friedr. Retzlaff[3]). Aus dem Kraute der Gratiola isolierte Verf. das schon von Walz dargestellte Gratiolin $C_{48}H_{70}O_{15}$, welches durch Spaltung in Glykose und das krystallinische Gratioligenin $C_{37}H_{60}O_{10}$ (Schmp. 285 ) zerlegt wird. Letzteres läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure noch einmal in Glykose und das bei 198° schmelzende Gratiogenin $C_{31}H_{50}O_5$ spalten. Außer dem Gratiolin erhielt Verf. aus dem Kraute noch das Gratiolon $C_{30}H_{48}O_3$. Als wirksamer Bestandteil des Krautes ist das Gratiolin nicht anzusehen.

*Über eine neue Substanz aus Gratiola officinalis;* von H. Imbert und Ch. Taicheire[4]). Die Verff. haben in der Gratiola officinalis neben dem bereits früher von Walz aufgefundenen Gratiolin einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{40}O_5$ entdeckt, den sie als *„Gratiolinin“* bezeichnen. Derselbe wird aus der mittelst Petroläther entfetteten Pflanze durch Extraktion mit Äther gewonnen und durch Verdampfen des Äthers, Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Entfärben durch Tierkohle und Verdampfen des Lösungsmittels als ein weißes, amorphes, schwach aromatisch, aber nicht bitter schmeckendes Pulver gewonnen. Mit dem drei- bis vierfachen seines Gewichtes Zucker gemischt, gibt das Gratiolinin auf Zusatz von 4—5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Farbe, die unter der Einwirkung von Ammoniakdämpfen in ein lebhaftes Rot übergeht; noch deutlicher wird die Rotfärbung durch tropfenweises Hinzufügen von alkoholischer

1) Apoth.-Ztg. 1902, 745. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 353.
3) Archiv d. Pharm. 1902, 561.
4) Bull. de Pharm. du Sud-Est 1902, 349.

Kalilauge hervorgerufen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumnitrat gibt das Gratiolinin eine goldgelbe Farbe. Durch diese Reaktionen unterscheidet es sich vom Gratiolin, welches mit Zucker, Schwefelsäure und alkoholischer Kalilauge eine ins bräunliche übergehende Violettfärbung und mit salpetriger Säure ein lebhaftes Rot liefert. Das Gratiolinin ist in der Pflanze präexistierend. Daß das Gratiosolin und Gratiolacrin von Walz in der Pflanze ursprünglich vorhanden sind, erscheint den Verfassern zweifelhaft.

*Phytochemische Untersuchungen der Fischfangpflanze Verbascum sinuatum L. und einiger anderer Scrophulariaceen;* von L. Rosenthaler[1]). Die wirksame Substanz der Früchte von Verbascum sinuatum ist nach den Untersuchungen des Verf. ein Saponin, welches sich in folgender Weise isolieren läßt: Die halbreifen Früchte werden feingepulvert, zunächst durch Extraktion mit Äther von Fett und Chlorophyll befreit und nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat wird das Rohsaponin durch Äther ausgefällt. Zur Reinigung wird das Rohsaponin in Wasser gelöst, die Lösung mit Magnesia zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und aus der Lösung das Saponin durch fraktionierte Fällung mit Äther abgeschieden. Die quantitative Bestimmung des Saponins ergab für die Früchte einen Gehalt von rund 6 %. Das Saponin, welches Verf. *Verbascum-Saponin* nennt, zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Saponine. Die Zusammensetzung des Saponins entspricht der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ welche auch anderen Saponinen zukommt. In anderen Scrophulariaceen konnte Verf. kein Saponin nachweisen, mit Ausnahme von *Verbascum phlomoides* (einschl. *thapsiforme*). Das aus diesen gewonnene Saponin ist jedoch mit dem Saponin aus Verbascum sinuatum nicht identisch.

## Smilaceae.

C. Hartwich[2]) lieferte *Beiträge zur Kenntnis der Sarsaparillwurzeln.* Verf. beschreibt eine Reihe von Drogen, die als Sarsaparille in den Handel gebracht worden sind, und gibt folgende Tabelle zur Unterscheidung der seit etwa 10 Jahren bekannt gewordenen Verfälschungen und Substitutionen der Sarsaparille nach anatomischen Merkmalen.

A. Der Querschnitt zeigt einen äußeren Ring kleinerer Gefäßbündel und eine innere Gruppe größerer, hinter einander gestellter Bündel. Sie sind konzentrisch gebaut mit dem Xylem in der Mitte: *Wurzel eines Farnkrautes* (*Pteris spec.*).

B. Der Querschnitt läßt ein polyarches, radiales Gefäßbündel erkennen. Bau der Wurzeln der Monokotyledonen:

   a) Die radiale Anordnung ist nur in den äußersten Teilen des Bündels an der Endodermis deutlich, weiter nach innen

1) Dissertation Straßburg 1901; Arch. d. Pharm. 1902, 57.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 325.

stehen einzelne Gefäße und kleine Siebteile regellos durch einander. In der Rinde Faserbündel, die einen Sekretraum umschließen, Oxalatraphiden und Farbstoffzellen: *Philodendron spec.*, als *Jamaica-Sarsaparille* vorgekommen.

b) Das ganze Bündel zeigt streng radiale Anordnung, höchstens stehen einzelne Gefäße im zentralen Parenchym: Typus der echten Sarsaparille.

α) In der Endodermis unverdickte Durchlaßzellen:

1. Zellen der Endodermis an der Außenwand unverdickt, an der Innenwand und den Seitenwänden stark verdickt. Hypoderm aus ringsum gleichmäßig verdickten Zellen. Die Rinde, die aber meist abgeworfen ist, enthält keine Oxalatraphiden und kein Stärkemehl: *Falsche Sarsaparille aus Brasilien* (*Herreria spec.?*).
2. Zellen der Endodermis ringsherum gleichmäßig stark verdickt, Lumen oft sehr klein. Die Endodermis ist nach außen verstärkt durch meist zwei Lagen tangential gestreckter Zellen, die an der Innenwand und den Seitenwänden verdickt sind. Außerhalb derselben oft noch einzelne Zellen des Parenchyms porös verdickt. Rinde abgeworfen: *Sarsaparilha do Mato* (*Rajania cordata* Vell.).
3. Zellen der Endodermis nur an der Innenwand und der Seitenwand mäßig stark verdickt. Durchlaßzellen reichlich vorhanden. Hypoderm breit, aus unverdickten verkorkten Zellen bestehend: *Smilax spec. aus Argentinien.*

β) In der Endodermis keine unverdickten Durchlaßzellen:

1. Zellen der Endodermis an der Außenwand schwach verdickt, an der Innenwand und den Seitenwänden stark verdickt. Rinde abgeworfen: *Sarsaparilha do Mato*, *Sarsaparilha brava* (*Herreria Sarsaparilla* Mart.).
2. Zellen der Endodermis an der Außenwand schwach verdickt, an der Innenwand und den Seitenwänden stark verdickt, Lumen auffallend klein. Endodermis nach außen durch zwei Lagen an der Innenwand und den Seitenwänden stark verdickter und reichlich getüpfelter Zellen verstärkt. Kein Hypoderm aus verdickten Zellen. Rinde meist abgeworfen: *Sarsaparille von Kolumbien* (*Smilax spec.*).

C. Der Querschnitt läßt kollateralen Bau mit deutlichem Dickenwachstum erkennen. Bau der Achse einer Dikotyledone: *Zarzaparilla aus Argentinien* (*Mühlenbeckia sagittifolia Meissn.*).

*Die Zusammensetzung der Reservekohlenhydrate des Mäusedorns* (*Ruscus aculeatus L.*) hat Dubat[1]) untersucht. Der Mäusedorn ist ein Strauch aus der Familie der Asparagineen, besitzt

1) Chem. Ztg. 1901, 1141.

erbsengroße Samen mit sehr kleinem Keimlinge. Die Hauptmasse ist ein hornartiges Eiweiß, von dem 100 g bei der Hydrolyse 27,92 g Mannose, 27,64 g Glykose (?), 13,61 g Invertzucker und 0,68 g Pentosen enthalten. Die Reservekohlenhydrate bestehen also aus Saccharose, Mannanen, Dextranen und einer kleinen Menge Pentosanen.

## Solanaceae.

*Alkaloïd-Bestimmung im Bilsenkraut;* nach G. Fromme[1]. 7 g mittelfein gepulvertes Bilsenkraut werden mit 70 g Äther und 7 g Kalkmilch (1 : 10) ½ Stunde lang unter öfterem Durchschütteln maceriert, dann 50 g (= 5 g Kraut) rasch abfiltriert. Das Filtrat wird auf etwa ¼ des Volums im Wasserbade eingedampft, mit Äther in einen Schütteltrichter gespült und mit 50 ccm $^{1}/_{100}$-Normalsäure ausgeschüttelt, die Säure abgelassen, filtriert und der Äther noch zweimal mit je 5 ccm Wasser ausgeschüttelt, dieses Wasser der ersten sauren Ausschüttelung durch Filtrieren zugefügt, das Filter sorgfältig nachgewaschen und das Gesamtfiltrat mit $^{1}/_{100}$-Normallauge unter Verwendung von Jodeosin als Indikator titriert. 1 ccm Normalsäure = 0,00289 Alkaloïd.

*Alkaloïde der Mandragorawurzel.* Die von O. Hesse[2]) untersuchte lufttrockene Mandragorawurzel enthielt 0,417 % durch Soda abscheidbare Alkaloïde und zwar im wesentlichen Hyoscyamin. Im übrigen bestanden dieselben aus Hyoscin $C_{17}H_{21}NO_4$, Pseudohyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$ und Mandragorin $C_{15}H_{19}NO_2$. Das von Wentzel angeblich gefundene Hyoscin der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ (entsprechend Ladenburgs Formel) ist in der Mandragorawurzel nicht enthalten. Die von O. Hesse neu aufgefundene Base Mandragorin $C_{15}H_{19}NO_2$ wird bei der Hydrolyse unter der Bildung von Atropasäure gespalten. Zu einer näheren Untersuchung fehlte es an Material.

*Echte Mandragorawurzel* ist nach Gehe & Co.[3]) schon seit Jahren nicht mehr im Handel aufzutreiben. Das, was von Triest aus geliefert wird, ist nach den von Gehe & Co. an frischem und getrocknetem Material ausgeführten Untersuchungen das Rhizom der *Scopolia carniolica* Jacq. Es unterscheidet sich wesentlich von der echten Mandragora durch die mehr oder minder oft vorhandenen näpfchenförmigen, von Knospenansätzen herrührenden Vertiefungen. Die echte Mandragora ist eine glatte, möhrenförmige, meist zweiteilige, selten einfache oder mehrteilige Wurzel, die auch keine seitlichen Verzweigungen treibt, wie dies die Wurzel der genannten Scopolia mit Vorliebe tut.

S. Fränkel und A. Wogrinz[4]) brachten eine vorläufige Mitteilung über das *Tabakaroma.* Der Umstand, daß die Stärke des physiologischen Effektes beim Rauchen verschiedener Tabaksorten

1) Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz 1901.
2) Journ. f. pr. Chem. 1901, 274. 3) Handelsbericht v. Gehe & Co. 1902, April. 4) Monatsh. f. Chem. 1902, 236.

nicht mit der Menge vorhandenen Nikotins korrespondiert, veranlaßte Untersuchungen, ob nicht noch ein zweites Alkaloïd vorhanden sei. Aus dem mit Wasserdämpfen erhaltenen Destillate von Tabakblättern wurde ein Pikrat durch Pikrinsäure abgeschieden. Dasselbe bestand aus gelben, seidenartig glänzenden, kleinen Nadeln vom Schmp. 214°, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem leichter löslich sind. Über das Alkaloïd selbst werden die Verf. demnächst näheres berichten. Vorläufig ist festgestellt, daß der Träger des Tabakaromas ein flüchtiges, mit dem Nikotin nicht identisches Alkaloïd ist.

*Über den Blausäuregehalt des Zigarrenrauches;* von J. Habermann[1]). Verf. bestimmte den Blausäuregehalt des Tabakrauches, indem er letzteren unter bestimmten Bedingungen durch alkoholische Kalilauge leitete, die dem Rauche die Blausäure viel sicherer als wässerige Lauge entzieht. Die alkoholische Lauge wurde dann im Wasserdampfstrome der Destillation unterworfen, dem wässerigen Destillat durch 5—6 maliges Ausschütteln mit Äther die Blausäure entzogen und die ätherische Lösung durch 3—4 maliges kräftiges Schütteln mit wässeriger 5%iger Kalilauge von Blausäure betreit. In der so erhaltenen Lösung wurde das Cyan als Berliner Blau bestimmt. Im Rauch von 100 g verrauchten Tabaks fand

| | Minimum | Maximum | Mittel | |
|---|---|---|---|---|
| Verfasser | 0,0038 | 0,0174 | 0,0098 g | Blausäure |
| Vogel | 0,0690 | 0,0960 | 0,0820 „ | „ |
| R. Kißling | 0,0150 | 0,0570 | 0,0360 „ | „ |
| Le Bon | 0,0030 | 0,0080 | 0,0055 „ | „ |

Cyan- und Nikotingehalt der Zigarren haben miteinander nichts zu tun, der Blausäuregehalt des Zigarrenrauches ist fast vollständig von dem Gehalte des Tabaks an anderen Stickstoffverbindungen abhängig. Verf. hat ferner noch geprüft, ob Blausäure resp. Cyanverbindungen der Alkalien fertig gebildet in rohem und in fermentiertem Tabak, sowie in den Tabakfabriken enthalten sind. Das Ergebnis der Versuche war ein negatives.

*Gegen die „Bindung" des Nikotins im Tabak* nach dem Geroldschen Verfahren, durch Behandlung mit Gerbstoff und dem Extrakt von Origanum vulgare, wendet sich Kiesling[2]). Das Nikotin ist im Tabak an Harzsäuren gebunden; beim Verglimmen wird es in Freiheit gesetzt und verdampft zum Teil, der andere Teil wird von der Glutzone in geschmolzener Form nach dem Ende zu getrieben, sodaß der unverbrannte Teil der glimmenden Zigarre immer nikotinreicher wird. An diesen Verhältnissen kann die Bindung an Gerbstoff nichts ändern, als daß etwa gerbsaures Nikotin als solches verdampft. Dies ist aber nicht der Fall. Ferner hat auch Thoms festgestellt, daß aus den nach Geroldschem Verfahren hergestellten Zigarren die gleiche Menge Nikotin in den Rauch übergeht, wie aus einer den gleichen Nikotingehalt besitzenden gewöhnlichen Zigarre. Er fand, daß 70% des vorhandenen

1) Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 37, 1.
2) Chem. Ztg. 1901, 1112.

Nikotins in den Rauch übergingen und 30 % in das unverbrannte Ende wanderten, und daß von der in den Rauch übergegangenen Menge 77,5 % unzersetzt geblieben sind. Daher kann der Rauch auch nicht ungiftig sein, wie es Fürst auf Grund von Tierversuchen behauptet. Die Versuche, das Nikotin an nichtflüchtige Substanzen zu binden, um es vor dem Verdampfen zu schützen, sind ebenso erfolglos, wie diejenigen, die durch Einfügung entsprechender Vorrichtungen in die Zigarre oder das Mundstück eine Absorption des Nikotins bezwecken.

*Das sog. Nicotianin (Tabakkampfer)* betrachtet A. Gawalowski[1]) nach den von ihm angestellten, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen als ein höchst kompliziertes variables Gemenge von apfelsaurem, kampfersaurem, oxy-kampfersaurem und pyridin-karbonsaurem Nikotin. Erstere drei Nikotinsalze bedingen nach Ansicht des Verf. nicht nur das variirende Aroma verschiedener Tabaksorten, sondern auch die Stärke der sogenannten nikotinarmen Sorten, während letzteres Salz die Giftigkeit des Tabakrauches erhöht. Dadurch findet der Widerspruch, der darin besteht, daß einige ältere Forscher das Nicotianin als unschädlich, andere wieder als giftig bezeichnet resp. befunden haben, eine sehr einfache Lösung. Auf das Entstehen der obigen Nikotinsalze sind die Sossierung, Fermentierung und selbstredend auch die Qualität des Rohtabaks von Einfluß.

*Untersuchung von russischem Tabak und des Rauches von Papiros;* von J. Pontag[2]). Untersucht wurden 60 Proben der ordinären Sorten Machorka, Bakun Schwizend. Die Bezeichnung der Handelsware mit stark, mittel und schwach hat nichts mit dem Nikotingehalt gemeinsam, die als schwach bezeichnete enthält oft mehr Nikotin als die anderen. An Feuchtigkeit wurden durchschnittlich 5 % gefunden. An wasserlöslichen Anteilen wurden in den dunkelen Sorten 45—53 %, in den hellen 46—56 % gefunden; in Äther löslich 2,78—9,77 %, an Asche 16,23—26,91 %, Stickstoff 2,01—4 %, Ammoniak 0,07—0,61 %, Nikotin 0,44—4 %, gewöhnlich um 2 %, Salpetersäure 0,11—1,87 %, wobei die stark salpeterhaltigen schlechter zu rauchen waren. Beim Rauchen der Papiros werden annähernd 30 % des Nikotins zerstört, je länger das Mundstück der Papiros ist, um so weniger kommt Nikotin in den Rauch. Beim Verbrennen von 100 g Tabak wurden 0,008 g Cyanwasserstoff und bei 1 g Tabak 41 ccm Kohlenoxyd erhalten. Ein mäßiger Raucher von 20 Papiros (gewöhnlich werden 40—50 Stück verraucht) atmet folglich 0,090 g Nikotin, 0,011 Pyridinbasen, 0,032 Ammoniak, 0,0006 Cyanwasserstoff und 369 ccm Kohlenoxyd ein.

*Befreiung des Tabaks von Nikotin.* Um den Tabak von Nikotin unter Verbesserung des Aromas zu befreien, behandelt man den Tabak mit wasserstoffsuperoxydhaltigem, mit Ammoniak versetztem Äther, scheidet aus dem Auszuge nach Abdestillieren

---

1) Ztschr. d. österr. Apoth.-V. 1902, Nr. 37; d. Pharm. Ztg. 1902, 804.
2) Diss. Dorpat 1902.

des größten Teiles des Äthers das Nikotin in bekannter Weise ab und imprägniert mit dem verbleibenden, durch Wasserstoffsuperoxyd aromatisierten Rest nach vorgenommener Verdünnung den extrahierten Tabak. D. R.-P. 136150. K. Wimmer, Bremen.

J. Starke[1]) bestreitet auf Grund experimenteller Untersuchungen von Nicotiana Tabacum und Nicotiana macrophylla das von Albo behauptete *Vorkommen von Solanin in Tabaksamen.*

*Solanum Dulcamara;* von Frederick Davis[2]). Zur Entscheidung der Frage, ob die Früchte von Solanum Dulcamara giftig sind oder nicht, hat der Verf. dieselben nach den von Dragendorff in seiner „Pflanzen-Analyse" angegebenen Methoden untersucht. Er konnte aus den reifen Früchten Solanin in einer Menge von 0,3—0,7 % isolieren. Solanidin ist hauptsächlich in den Blättern und jungen Sprossen enthalten. Solaneïn wurde in dem alkoholischen Extrakt neben Solanidin gefunden. Dulcamarin wird in allen Teilen der Pflanze angetroffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Dulcamaretin und Glykose gespalten: $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Dulcamarin gibt keine charakteristischen Alkaloïdreaktionen, es ist ein Glykosid und zugleich ein Bitterstoff. Während für das Solanin von Firbas die Formel $C_{52}H_{92}NO_{18}$ angegeben wurde, stellte Hilger die Formel $C_{42}H_{75}NO_{15}$ auf. Der Verf. fand im Durchschnitt $C_{42}H_{75}NO_{12}$. Dem Solanidin soll nach Hilger die Formel $C_{25}H_{14}NO_2$ zukommen; Firbas gab die Formel $C_{46}H_{61}NO_2$ an. Der Verf. fand $C_{41}H_{71}NO_2$. Für Solanein stellte er die Formel $C_{48}H_{78}NO_{18}$ auf während von Firbas $C_{52}H_{88}NO_{18}$ angegeben wurde. Ein unter der Bezeichnung „Solanin" bezogenes Präparat bestand aus einem Gemenge von Solanin und Solanidin.

C. Edward Sage[3]) hat in *Solanum chenopodinum F. Mueller,* das in Queensland einheimisch ist und dessen Blätter, Beeren und Stengel in Form eines Aufgusses gegen Dysenterie benutzt werden, chemisch untersucht. Er konnte nach Mitteilungen von E. M. Holmes als charakteristischen Bestandteil nur Solanin auffinden.

### Sterculiaceae.

*Über die Darstellung von Kolarot;* von L. Bernegau[4]). Man kocht die Kolanüsse etwa 1 Stunde mit Wasser aus, trocknet und malt sie dann bei 50—70°. Das mit angesäuertem Weingeist angefeuchtete Produkt bringt man in einen Perkolator und perkoliert mit 90 %igem Weingeist, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Der Weingeist wird hierauf abdestilliert und das Extrakt entfettet z. B. durch Behandeln mit Petroleumbenzin. Das so gewonnene Kolarot ist dickflüssig und hat eine rubinrote Farbe, ist in wenig Wasser, in Weingeist und Glyzerin löslich. Es soll in Verbindung mit Nahrungsmitteln, z. B. Milch, Eigelb,

1) Bull. science Acad. Royal Belg. 1901, 397.
2) Chem. and. Drugg. 1902, 61, 313. 3) Bull. Pharm. d. Sud-Est. 1902, 40. 4) Apoth.-Ztg. 1902, 841.

Kakao, Zucker, als Anregungsmittel, wie auch als Arzneimittel und Farbstoff gebraucht werden. D. R.-P. 137060.

*Über Kalagua;* von Homeyer[1]). Verf. bringt eine kurze Beschreibung der Kalaguapflanze, *Theobroma Kalagua,* welche in Kolumbien wild wächst. Ein Extrakt dieser Pflanze wurde als Heilmittel gegen Tuberkulose und deren Begleiterscheinungen von Patin empfohlen. Aus dem Extrakt scheiden sich bei längerem Stehen Krystalldrusen ab, welche vermutlich glykosidartiger Natur sind. Mit der Untersuchung dieser Krystalle ist der Verfasser beschäftigt.

## Umbelliferae.

*Verfälschte Asa foetida;* von Charles H. La Wall[2]). Manche Zollbehörden der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika schließen Asa foetida, die weniger als 50 % in Alkohol löslicher Bestandteile enthält, von der Einfuhr aus. Der Verf. hat nun in Übereinstimmung mit vielen anderen nachgewiesen, daß gegenwärtig alle auf dem amerikanischen Markte befindliche Asa foetida weit weniger alkohollösliche Bestandteile enthält als 50 %. Von 46 Proben, welche von der Zollbehörde in Philadelphia beanstandet waren, betrug der Durchschnitt 33 %. Die Ware hatte ein ausgezeichnetes Aussehen und hätte danach als Prima-Qualität bezeichnet werden müssen. In anderen Fällen wurde bei einer Sendung von sehr gutem Aussehen nur ein Durchschnittsgehalt von 30 % alkohollöslicher Bestandteile festgestellt. Nur in einem Falle kam dem Verf. eine geringe Menge einer Sendung zu Gesicht, die über 50 % lösliche Bestandteile an Alkohol abgab; dieselbe war aber etwa 12 Jahre alt und hatte ein sehr schlechtes Aussehen. Gegenwärtig werden Erhebungen angestellt über den Gehalt an alkohollöslichen Bestandteilen aller in Amerika vorhandenen Asa foetida; über das Ergebnis können Angaben noch nicht gemacht werden.

*Fettes Öl der Kümmelsamen.* Bei der Darstellung von Kümmelessenz gewann Heinrich Haensel[3]) als Nebenprodukt eine kleine Menge fettes Öl. Dasselbe ist von glänzend dunkelgrüner Farbe und besitzt schwachen Kümmelgeruch und -Geschmack. Nach Hager sollen im Eiweißkörper des Kümmelsamens 7 % fettes Öl enthalten sein. Das spezifische Gewicht desselben wurde mit 0,9203 bei 15° C. bestimmt. Bei Abkühlung auf 0° C. nimmt das fette Kümmelöl eine butterartige Konsistenz an. Die Polarisation festzustellen, war nicht möglich wegen der dunklen Färbung des Öles.

## Zingiberaceae.

*Nachweis von Kurkuma;* von Albert E. Bell[4]). Zur Erkennung von Kurkuma in Pulvermischungen, als Verfälschung des Rhabarberpulvers und in ähnlichen Fällen, benutzt der Verfasser Diphenylamin, welches mit Kurkuma eine purpurrote Färbung

1) Pharm. Ztg. 1902, 72. 2) Amer. Journ. Pharm. 1902, 395.
3) Ber. von Heinr. Haensel, 1902. 4) Pharm. Journ. 1902, 551.

liefert, wie sie mit keinem anderen Pflanzenpulver — soweit sie der Verf. untersucht hat — hervorgerufen wird. Man benutzt das Reagenz in folgender Lösung: Diphenylamin 1,0, Spirit. (90 %) 20 ccm, Acid. sulfur. pur. 25 ccm. Die Prüfung eines Pulvers u. dergl. führt man in der Weise aus, daß man einen Tropfen des Reagenzes auf einen Objektträger bringt und unter dem Mikroskope mittelst eines Glasstäbchens eine kleine Menge des Pulvers in dem Tropfen verteilt. Der Verf. konnte auf diese Weise einen Teil Kurkumapulver in 200 Teilen Rhabarberpulver und in 1000 Teilen Mostrich mit Leichtigkeit nachweisen.

## Zygophyllaceae.

*Beiträge zur pharmakognostischen und chemischen Kenntnis des Harzes und Holzes von Guajacum officinale L., sowie des „Palo balsamo";* von Ernst Paetzold[1]). Verf. hat das Guajakharz einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Das Ergebnis der Untersuchung war folgendes: Die schon von Hadelich[2]) aus dem Harze dargestellten Bestandteile: Guajaksäure, Guajakgelb, Guajakharzsäure, Guajakonsäure und β-Harz sind als solche im Harze vorhanden und nicht etwa erst durch den Einfluß der zur Isolierung dienenden Reagentien entstanden. Als neue Bestandteile wurden aufgefunden: ein ätherisches Öl, eine geringe Menge Vanillin und eine vaselinartige Masse, welche vielleicht zu den Resenen zu zählen ist. Das Guajakgelb ist ein phenolartiger Körper von der Formel $C_{10}HgO_2 . OH + H_2O$. Die Guajakonsäure ist vermutlich kein einheitlicher Körper. An der Oxydationsreaktion des Harzes ist auch das β-Harz beteiligt. Im offizinellen Guajakholz finden sich alle Bestandteile des Harzes, welches durch Schwelen der Stämme gewonnen wird, sodaß also durch das Schwelen keine Veränderung bedingt ist. Der Gehalt des Holzes an Harz beträgt 15 %. Die quantitave Zusammensetzung des aus dem Holze durch Extraktion gewonnenen Harzes ist folgende: 11,45 % β-Harz, 72,35 % Guajakonsäure, 13,00 % Guajakharzsäure, 1,08 % äther. Öl und Resen, 1,08 % Guajakgelb, Vanillin und Guajaksäure (1,04 % Verlust). Die Analyse des durch Schwelen gewonnenen Harzes ergab 15 % β-Harz, 70,5 % Guajakonsäure, 11,25 % Guajakharzsäure, 1,0 % äther. Öl und Resen, 2,25 % Guajakgelb, Guajaksäure, Vanillin und Verlust. Das Verhältnis des β-Harzes und der Guajakonsäure ist in den verschiedenen Sorten des Harzes schwankend, worauf Verf. die Unterschiede in dem Auftreten der Oxydationsreaktion zurückführt. Die Untersuchung des β-Harzes ergab, daß dasselbe nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge von Saponin, einer zu Blau oxydierbaren alkohollöslichen Substanz und in der Hauptsache aus einem amorphen braunen, in Alkohol unlöslichen Körper besteht. Verf. macht weiter noch Mitteilungen über die pflanzenphysiologische Bedeutung des Guajakharzes, über die Resina Guajaci in lacrimis, über eine vergleichende

1) Dissertation Straßburg 1901. 2) Dissertation Göttingen 1862.

Untersuchung des Splintes, des Kernholzes und der Rinde, über den Glykosidcharakter der Resina Guajaci und die Heilwirkung derselben, über die Oxydationsreaktion des Guajakharzes, über das Guajakblau, sowie über das Palo balsamo, argentinisches Guajakholz, als dessen Stammpflanze der Verf. die Zygophyllacee *Bulnesia Sarmienti* Lor. ermittelte. Das Harz dieses Holzes zeigte die größte Übereinstimmung mit dem Guajakharz. Bezüglich der sehr interessanten Einzelheiten der umfangreichen Arbeit sei auf das Original verwiesen.

## B. Arzneischatz des Tierreiches.

*Blatta orientalis.* Die zur Ordnung der Orthoptera gehörige Periplaneta orientalis ist besser unter dem Namen „Schwarze Tarakane, Schabe" bekannt. Die Tarakanen gelten in Rußland seit lange als ein beliebtes Volksheilmittel gegen Wassersucht. Die Blatta steht ferner in Westindien im hohen Ansehen als Antispasmodikum und wurde als solches auf Bermuda gegen Keuchhusten angewandt. In neuester Zeit berichtete Beni Madhub Basu[1]) über die staunenswerte Wirkung der Blattatinktur bei Keuchhusten, wo ihm dieselbe zu einem vollen Erfolg verhalf. Der genannte Forscher gab die Tinktur in Zuckerwasser 2stündlich in Dosen von 1—2 Tropfen.

*Gibt es für den Menschen gefährliche Spinnen?* von Rud. Kobert[2]). Bertkau gebührt das Verdienst, 1891 auf eine sich jetzt in Deutschland einbürgernde Spinne aufmerksam gemacht zu haben, nämlich auf *Chiracanthium nutrix* Walck. Namentlich das weibliche Tier beißt. Forel empfand nach dem Bisse nicht nur heftigen Schmerz, sondern fühlte sich auch so schwach, daß er beim Nachhausegehen sich stützen lassen mußte. Bei Bertkau trat nach dem Biß dieser Spinne Schüttelfrost und ein ungemein heftiger brennender Schmerz ein. Die übrigen Spezies von Chiracanthium sind ungefährlich. Von den vielen Kreuzspinnen ist meist nur *Epeira diadema* Walck bekannt. Verf. ist der Ansicht, daß alle Epeiren giftig sind. Er hat mit dem wässerigen Auszuge von Epeira diadema Versuche gemacht und fand, daß die Auszüge bei Einspritzungen ins Blut schon in mg auf Katzen tötlich wirken. Bei Einspritzungen unter die Haut sind etwas größere Dosen erforderlich. Nun ist natürlich nicht nachgewiesen, daß das aus dem ganzen Tiere ausgezogene Toxalbumin mit dem Gifte der Giftdrüse identisch ist; aber es läßt sich doch wohl als wahrscheinlich annehmen, daß das Drüsengift eher noch stärker wirken wird, als der wässerige Auszug des ganzen Körpers. Von den ausländischen Spinnen enthält die *Tarantel* unzweifelhaft Enzyme, aber kein für Säugetiere gefährliches Gift. Die in heißen Gegenden Asiens gefürchtete Walzenspinne, *Galeodes araneoides* ist nicht giftig. Von

1) Indian medic. Review 1901, 441. 2) Med. Woch. 1902, Nr. 15.

den *Mygaliden* ist die Vogelspinne oder Riesenspinne, *Mygale avicularia* Latr. am bekanntesten. Ihr Biß ist Menschen und Tieren gefährlich. Auch die *Minirspinne*, *Nemesia caementaria s. Mygale fodiens* Sauv. ruft bei Tieren und Menschen durch ihren Biß Geschwulst und manchmal tötlich verlaufende Krankheiten hervor. Die italienische, griechische und russische *Lathrodectes-Arten* sind für Menschen, Pferde, Rinder und Kamele gefährlich. Wasser- und Kochsalzauszüge von der in Amerika vorkommenden *Lathrodectes mactans* erwiesen sich für eine Reihe von Tieren ungemein giftig und töteten unter Lungenödem und Krämpfen.

*Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels.* D. R.-P. Nr. 136103 von C. Jacobi in Göttingen. Fein zerkleinerte frische oder durch Alkohol gehärtete Egelköpfe oder deren Schlundteile werden mit Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung in bekannter Weise extrahiert, dann die gewonnenen Auszüge durch Fällung des Eiweißes mittelst kurzer Erwärmung zur Siedetemperatur bei neutraler, zum Schluß ganz schwach saurer Reaktion gereinigt und durch Dialyse von den Salzen befreit, worauf schließlich die wirksame Substanz unter Vermeidung höherer Temperaturen durch Einengung der Lösung zur Trockne bezw. Ausfällung mittelst Alkohols aus der eingeengten Lösung in fester Form gewonnen wird [1]).

*Über Bufonin und Bufotalin, die wirksamen Bestandteile des Krötenhautdrüsensekretes;* von Edwin S. Faust [2]). Aus der Haut der Kröten gelang es dem Verf. zwei Bestandteile zu isolieren, von denen der eine nach Art der Stoffe der Digitalingruppe sehr wirksam ist, und den er Bufotalin nennt, während der andere, als Bufonin bezeichnet, in demselben Sinne, aber weit schwächer wirkt. Das Bufonin krystallisiert in feinen Nadeln oder derberen Prismen vom Schmp. 152° (korr. nach Rimbach). Ihm kommt die Formel $C_{34}H_{54}O_2$ zu. Es ist löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwerer löslich in Äther sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Es gelang nicht, das Bufotalin in krystallinischer Form zu erhalten. Nach der Elementaranalyse kommt ihm die Formel $C_{17}H_{23}O_5$ zu, die Formel $C_{34}H_{46}O_{10}$ veranschaulicht jedoch besser die wahrscheinliche Beziehung des Bufotalins zum Bufonin. Das Bufotalin ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Benzol und Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer. Mit wässerigen Alkalien verbindet es sich zu Salzen, deren wässerige Lösungen schwach alkalisch reagieren, eine schwache Opalescenz zeigen und bitter schmecken. Auf Zusatz von Baryum- oder Calciumchlorid zur Lösung eines der Alkalisalze in Wasser fallen die schwer löslichen Baryum- und Calciumverbindungen aus. Auch durch die Salze der Schwermetalle entstehen in Lösungen des Bufotalins in Alkalien Fällungen. Tannin fällt das Bufotalin aus seiner wässerigen Lösung in groben Flocken.

1) Pharm. Ztg. 1902, 939.
2) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1902, XLVII, 278.

# II. Pharmazeutische Chemie.

## A. Allgemeiner Teil.

### Apparate.

*Neue Kochkolben* (Gebrauchs-Musterschutz Nr. 184815) hat P. Soltsien[1]) in Görlitz konstruiert. Dieselben haben einen einfach oder mehrfach gebogenen Hals, um zu verhindern, daß darin kochende oder daraus destillierende Flüssigkeiten überspritzen können (z. B. beim Überdestillieren der flüchtigen Fettsäuren bei Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl). Die hochspritzenden Partikel prallen ein- oder mehrmals an. Die Kolben können Kugelaufsätze und schwanenhalsförmige Biegungen besonderer Aufsätze oder des Kühlrohres ersetzen und sind trotz der Biegungen leicht zu reinigen.

*Ein neuer Halter für Reagenzgläser, Kochflaschen, Tiegel* ist von L. Morgenstern[2]) in Dresden-A., Spitta-Straße 4, I zu beziehen. Diese kräftig gebauten Halter sind sehr praktisch. Der Reagenzglashalter erlaubt, das Reagenzglas ohne besonderes Gestell sicher auf den Tisch zu stellen, was mitunter sehr erwünscht ist; indem man den Halter am Reagenzglase herunterschiebt (bis auf den Tisch), erhält das Reagenzglas sicheren Stand. Mit dem Tiegelhalter kann man natürlich auch Porzellanschälchen, Bechergläser u. s. w. anfassen.

*Dr. Neumanns Reagenzglas.* Paul Altmann zu Berlin verfertigt nach Angaben von Neumann besondere Reagenzgläser zur Ausführung der Fischerschen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis des Zuckers im Harn. Dieses neue Reagenzglas hat an seinem unteren Ende drei Marken, die den Inhalt von 3, 5 und 7 ccm angeben; etwas oberhalb dieses graduierten Teiles befindet sich eine kugelförmige Erweiterung[3]).

*Dreieck.* Das von Stanek angegebene Dreieck, welches die Firma Max Kähler & Martini zu Berlin fertigt, besteht aus einem mit drei gebohrten Löchern versehenen Ringe, in welchem drei an den Enden abgerundete oder mit Platinblech bedeckte Stäbchen aus feuerfestem Ton stecken. Dieselben sind verschiebbar, sodaß man also die Vorrichtung leicht für Tiegel verschiedener Größen passend machen kann; durch kleine Schrauben werden die Stäbchen in ihrer passenden Stellung festgehalten. Der Ring ist an einem der üblichen Gestelle zu befestigen und trägt gleichzeitig noch einen verstellbaren Schornstein für den Bunsenschen Brenner[4]).

*Platinierte Aluminiumgeräte;* von A. Gawalowski[5]). Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes von Wasser benutzt Verf. platinierte Aluminium-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 898, Abbldg. 2) Pharm. Centralh. 1902, 525, Abbldg. 3) ebenda, 46, Abbldg. 4) ebenda, 212.
5) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, 618.

schalen, die er folgendermaßen selbst platiniert. Die blank geputzte Aluminiumschale wird mit schwach alkalisch gemachtem Platinchlorid angerieben. Der Platinüberzug ist dauerhaft. Die Platinchloridlösung muß immer frisch bereitet werden, indem man zu einer 5—10%igen Platinchloridlösung vorsichtig so lange Kalilauge setzt, bis schwach alkalische Reaktion auf Phenolphthaleïnpapier oder Porzellanplatte eintritt. Die platinierten Aluminiumgeräte werden nicht mit Seesand, sondern mit einer etwa 5—10%igen Oxalsäurelösung geputzt.

*Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein* nach A. Hebebrand[1]. Diese Vorrichtung schützt nicht nur den Schaleninhalt vor Verunreinigungen, sondern ermöglicht auch bei schweren verbrennlichen Substanzen eine ganz bedeutend schnellere Verbrennung, als dies in den sonst gebräuchlichen Schalen zu erzielen ist. Die Schale hat die Form und Größe der Weinschalen und ist in einem Abstande von 0,8 cm vom Rande mit einem Kranz von 25—30 Löchern von 0,2 cm Durchmesser versehen. Der zweckmäßig aus Aluminium hergestellte Schornstein besteht aus dem schwach gewölbten, etwas übergreifenden Deckel und einem Rohr von 11 cm Höhe und 1,8 cm Durchmesser. Die obere Öffnung des Schornsteins befindet sich nicht an der Spitze, sondern seitlich, durch welche Anordnung ein Hineinfallen von Staub u. dergl. in die Schale ganz ausgeschlossen wird. Der Hauptvorteil des Apparates liegt bei der Ausführung von Aschenanalysen in der damit erzielten Ersparnis an Zeit und Gas. Durch den Deckel wird die Hitze mehr zusammengehalten und dadurch die Verbrennung beschleunigt, während bei den unbedeckten Schalen die Abkühlung der oberen Schichten der Substanz durch Ausstrahlung eine schnelle Verbrennung bei kleiner Flamme verhindert. Ganz besonders ist dies bei grobstückigen Substanzen, z. B. frischem Brot, der Fall. Die Herstellung der Schale mit Schornstein ist der Firma W. C. Heraeus in Hanau übertragen worden.

*Porzellan-Untersatz-Ringe;* von H. Sertz[2]. An Stelle der bisher meist gebräuchlichen Ringe aus Stroh, Kork u. s. w. empfehlen sich vielfach aus leicht ersichtlichen Gründen als Untersatz für Porzellan-, Platinschalen etc. Porzellanringe. Die Firma Franz Hugershoff in Leipzig bringt solche Ringe in den Handel. Die trapezoidische Form des Querschnittes der von beiden Seiten benutzbaren Ringe macht denselben für Gefäße von verschiedener Krümmung geeignet.

*Nicht anbrennbaren Gummischlauch,* welcher mit Asbestfäden umflochten ist, die außerdem noch zum Schutze des Asbestes mit einer unverbrennlichen Anstrichmasse überzogen sind, bringt die Firma Müller & Korte in Pankow bei Berlin in den Handel. Der in beliebiger Länge abschneidbare Schlauch ist ebenso leicht beweglich und biegsam wie gewöhnlicher Gummischlauch, hat also darin Vorzüge vor dem bekannten Metallschlauch. Bei Berührung mit heißen Gegenständen, wie sie jeden gewöhnlichen Gummischlauch beschädigen, leidet der mit Asbest überzogene Gummischlauch nicht.

Ein neuer *Schmelzpunktbestimmungsapparat* nach H. Thiele[3]) besteht aus einem massiven Metallklotz, welcher mit Bohrungen für Thermometer und Schmelzpunktröhrchen versehen ist. Die Beobachtung geschieht durch seitliche Bohrungen, welche mit Glimmerblättchen verschlossen sind. Die Heizung geschieht durch Erhitzen eines mit dem Metallklotz seitlich fest verbundenen Metallstabes.

*Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes* von Gelatine, Leim, Wachs, Stearin, Talg u. s. w., der von Klinckhardt[4]) beschrieben wurde, besteht aus einem mit Quecksilber beschwerten Reagensglase und einem in 0,2° C. geteilten Thermometer. Das Reagensglas wird zu einer Marke mit dem zu prüfenden geschmolzenen Körper gefüllt, das Thermo-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1902, Nr. 15; Pharm. Ztg. 1902, 726, Abbldg. 2) Chem. Ztg. 1902, 182. 3) Ztschr. f. ang. Chem. 1902, Nr. 31; Pharm. Ztg. 1902, 727, Abbldg. 4) Chem. Ztg. 1902, 208.

meter bis auf den Boden hineingesenkt, so daß sich eine am Thermometer befindliche Marke mit einer ebensolchen am Reagensglase deckt, und der ganze Apparat in Eiswasser gestellt, bis der Körper vollständig erstarrt ist. Dann hängt man den Apparat am Thermometer in eine Flüssigkeit von 5—10° C. höherer Temperatur als der Schmelzpunkt des Körpers liegt und beobachtet den Moment, wo sich die beiden Marken am Thermometer und Reagensglase nicht mehr decken; nimmt das Gläschen aus der Flüssigkeit und rührt den schmelzenden Körper solange mit dem Thermometer um, bis das Quecksilber nicht mehr steigt. Dieser Punkt ist der Schmelzpunkt des Körpers.

Ein neuer *Bunsenbrenner*, bei welchem das Brennerrohr wagerecht angebracht ist, wird von der Firma Heinrich Noffke & Co., Berlin, in den Handel gebracht[1]).

*Bunsenbrenner mit stellbarer Pistonöffnung* nach Purrmann[2]) (D. R.-G.-M. Nr. 162793. Fig. 10). Bei den üblichen Konstruktionen der Bunsenbrenner wird die Größe der Flamme durch verschieden weites Öffnen des Gas zuführenden Hahnes bewirkt. Dadurch erfährt natürlich das Gas vom Hahn bis zur Ausströmungsspitze eine Druckverminderung, wodurch bei kleiner Flamme trotz genügender Luftzufuhr sehr leicht (bei größerer Ausströmungsöffnung, sowie vor allem bei Verwendung von Ölgas und ähnlichen Gasgemischen) das äußerst unangenehme Russen der Bunsenflamme entsteht, welches nur durch besonders sorgfältiges Regulieren der Ausströmungsspitze zu vermeiden ist. Der neue Brenner ermöglicht dies durch eine einfache Schraubendrehung, durch welche man ohne Mühe die richtige Ausströmungsöffnung herzustellen vermag. Die Reguliervorrichtung besteht aus einer feststehenden Nadel und einem niederschraubbaren, mit der Gasaustrittsöffnung versehenen Teile, welcher konisch gebohrt ist. Durch seine Einstellung kann der Gasaustritt auf das Genaueste geregelt werden. Der Brenner hat ein verschiebbares Brennerrohr, sowie eine Drahtkappe zur Vermeidung des Zurückschlagens der Flamme bei Kleinstellung derselben. Er wird von der Firma J. H. Büchler in Breslau geliefert.

Ein *Verbrennungsofen mit Benzinbrenner* wurde von Gustav Barthel[3]), Dresden-Striesen konstruiert.

Einen *Mikrobrenner mit Aufsatz* nach Angaben von P. Süß[4]) fertigt die Firma Franz Hugershoff, Leipzig an.

*Eine ausgezeichnete Beleuchtungsquelle für mikroskopische Zwecke* ist nach Georg v. Wendt[5]) die neue Nernstsche Lampe. Verf. hat gefunden, daß sie nicht nur allen künstlichen, sondern selbst allen natürlichen Beleuchtungsquellen überlegen ist. Er hat den Typus A angewandt und die Lampe ungefähr 50 cm vom Mikroskope entfernt aufgestellt. Es geht daraus hervor, daß, wenn es nötig ist, bei dieser Lichtquelle zu gleicher Zeit mehrere Personen mikroskopieren können. Das Licht selbst ist von einer geradezu ausgezeichneten Gleichmäßigkeit, dabei völlig weiß und so intensiv, daß auch bei sehr starken Vergrößerungen (von 2000 und darüber) das ganze Gesichtsfeld des Mikroskopes außerordentlich hell erleuchtet ist. v. Wendts Ansicht nach ist daher die Nernstsche Lampe als Lichtquelle für den Mikroskopiker von großer Bedeutung; er zieht sie z. B. dem Auer-Glühlicht unbedingt vor.

*Trockenschrank mit Exsikkatoreinsatz;* nach F. Gradenwitz[6]). In Laboratorien, in denen gleichzeitig eine Reihe von Wassergehaltsbestimmungen u. s. w. auszuführen sind, ist das einzelne Einsetzen der Tiegel mittelst Zange in den Trockenschrank, sowie das Herausnehmen derselben sehr zeitraubend und lästig. Zum bequemen und schnelleren Arbeiten hat Verf.

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 818, Abbldg. 2) Chem.-Ztg. 1902, 11; Apoth.-Ztg 1902, 66, Abbldg.; Pharm. Ztg. 1902, 122, Abbldg.
3) Pharm. Centralh. 1902, 463, Abbldg. 4) Pharm. Ztg. 1902, 981, Abbldg. 5) Ztschr. f. wiss. Mikr. 1902, XVIII, 4.
6) Chem.-Ztg. 1902, 292; Apoth.-Ztg. 1902, 275, Abbldg.

daher einen kupfernen Trockenapparat mit Exsikkatoreinsatz konstruiert. Das Einsetzen und Herausnehmen der Tiegel (bis 12 Stück) kann durch Einsatz bequem erfolgen. Die oben rund um den Apparat angebrachten Röhren dienen zum Abzug der Heizgase; der eine Tubus des Deckels als Abzug der Feuchtigkeit, der andere zum Einstecken eines Thermometers. Der Apparat wird von der Firma Dr. Rob. Muencke, Berlin NW., hergestellt.

*Trockenschrank mit konstanter Temperatur über 100°* nach H. Thoms. Der Trockenschrank hat doppelte Wandungen, welche zwischen sich den Dampfraum bilden. Die Höhe der Wasserfüllung ist an dem seitlich angebrachten Wasserstandglas ersichtlich; zum Einfüllen des Wassers (ca. 1 l) wird die Kapselschraube des Füllstutzens abgeschraubt (ein kleiner dazu geeigneter Trichter wird beigegeben). Vor dem Einfüllen des Wassers muß das Regulatorrohr mit Quecksilber gefüllt sein (ca. 140 g); das genaue, durch Ausprobieren bei jedem Apparat festgestellte Quantum wird am Apparat angeschrieben; dasselbe entspricht der einzuhaltenden Temperatur von 105° C. Durch Hinzufügen von ca. 8 g Quecksilber kann die Temperatur um je 1° erniedrigt werden; dies kann beliebig geschehen, während Erhöhung durch Weglassen von Quecksilber nicht statthaft ist. (Eine besondere Ausführung des Apparates erlaubt Einstellung beliebiger Temperaturen von 100—110°.) Der Regulator tritt in Tätigkeit, sobald die zur gewünschten Temperatur gehörige Dampfspannung erreicht ist; der Dampfdruck hebt die Quecksilbersäule so hoch, bis sie das Gaszuführungsrohr abschließt, während die Zündflamme weiter brennt. Gleichzeitig versieht der Regulator die Stelle eines vollkommenen Sicherheitsventils, indem er eine Überschreitung des zulässigen Dampfdrucks unter allen Umständen verhindert. Um beim Erkalten des Trockenschrankes die Luftverdünnung infolge der Kondensation des Dampfes zu vermeiden, ist ein Luftventil angebracht, durch welches Luft eingesaugt wird. In den Tubus an der Decke des Apparates wird mittelst eines durchbohrten Korkpfropfens ein Thermometer eingeführt; der Kork darf jedoch nicht bis zu den Luftlöchern reichen, welche zur Abführung der Dämpfe dienen. Der Apparat wird von der Firma Gustav Christ & Co. in Berlin S. in den Handel gebracht[1]).

*Neuer Trockenkasten für analytische Laboratorien* nach H. Thoms[2]). Dieser Trockenkasten zeichnet sich vor anderen Konstruktionen durch folgendes aus: Die Tür wird durch einen Klappdeckel gebildet, der durch geeignetes Aufliegen einen Verschluß des Trockenkastens und ein bequemes Öffnen gestattet, so daß weder eine Erschütterung des Inhaltes, noch ein Verbrennen der Hände beim Öffnen möglich ist. Die Glastrichter schweben nicht locker, wie bisher im Trockenschrank, sondern die Trichterrohre sind befestigt. In dem Kasten eines Schlittens, der mittelst Schienen fortbewegt und auf die horizontal aufgeklappte Deckelplatte des Trockenkastens herausgezogen werden kann, befinden sich vier Hülsen, in welchen die Trichter durch Neusilberfedern festgehalten werden können. Der sanft gleitende Schlitten kann mit allen Trichtern mittelst einer Zange oder dergleichen bequem auf die umgelegte Deckklappe herausgezogen werden und kühlt hier schnell ab. Jedenfalls ist bei dieser Anordnung ein Zusammenrütteln der die zu trocknenden Niederschläge enthaltenden Trichter vollkommen ausgeschlossen. Auch wird durch diese leichte Zugänglichkeit die Übersicht mehr gefördert. Will man Substanzen auf einem Uhrglas oder in einer Schale austrocknen, so stellt man das betreffende Gefäß event. nach Beseitigung der Trichter auf die inmitten der Trichterhülsen angebrachte Asbestschale. Der Trockenkasten ist aus Aluminium gefertigt, sowohl zum Hängen als zum Stellen eingerichtet. Ein doppelter Boden mit Ventilationsvorrichtung ermöglicht ein überaus schnelles Trocknen des gesamten Inhalts. Durch einfache Flammenhöhe-Regulierung ist der Kasten ziemlich

1) Pharm. Ztg. 1902, 122, Abbldg. 2) Pharm. Ztg. 1902, 201, Abbldg.

konstant auf bestimmte Temperaturen zu erhalten. Der Apparat wird durch die Firma Paul Altmann in Berlin NW. in den Handel gebracht.

*Neue Laboratoriums-Vacuum-Trockenapparate* hat die Firma Gustav Christ & Co. in Berlin S. konstruiert. Dieselben zeichnen sich besonders durch ihre von der üblichen zylindrischen abweichende Form bezw. durch das anzuwendende Heizmaterial aus. Der eine Apparat besitzt einen flachen Boden, welcher den Vorteil bietet, daß die Gefäße oder auch die Präparate selbst auf die Heizfläche gelegt und auf dieser ausgebreitet werden können. Hierdurch wird die Erhitzungszeit abgekürzt; trotzdem erfahren die Präparate eine viel intensivere Erwärmung, als wenn diese nur durch direkte Strahlung oder durch die stark verdünnte Luft stattfindet. Der Apparat kann sowohl mit Wasser, als auch mit höher siedenden Flüssigkeiten gefüllt werden. Größere Vacuumtrockenapparate werden mit mehreren ebenen Heizflächen ausgeführt. Eine weitere wesentliche Neuerung ist der Vacuumtrockenapparat mit Dampfmantel für gespannten Dampf und zur Erzielung von konstanten Temperaturen über 100° C. bis zu 112° C. Die Dampfspannung beträgt in solchen Apparaten gewöhnlich 0,7 Atm. Statt direkte Heizung anzuwenden, können sie auch an eine Dampfleitung mit entsprechendem Dampfdruck angeschlossen werden. Bei den mit Gas geheizten Apparaten kann eine konstante Temperatur erzielt werden, wenn sie mit einem Thermoregulator verbunden sind. Der Apparat ist nach den Angaben von Herzfeld gebaut [1]).

*Einen Vacuumexsikkator mit regulierbarer Glühlichtheizung* hat A. Skita [2]) konstruiert. In einen Vacuumexsikkator wird durch eine zweite Durchbohrung des Gummipfropfens ein Metallrohr eingeführt, durch welches die Zuleitungen zu den Glühlampen führen. An diesem Rohre sind in ihren metallischen Fassungen 2 Glühlampen in horizontaler Lage befestigt. Um die Substanzen vor Einwirkung der chemischen Strahlen zu schützen und gleichzeitig das grelle Licht der gewöhnlichen Glühlampen abzublenden, werden solche aus rotem Rubinglas verwendet. Diese gewähren noch den Vorteil des homogenen Lichtes und liefern durch Umwandlung von chemischen Strahlen in Wärmestrahlen eine erhöhte Heizkraft. Das Metallrohr ist außen mit einem dickwandigen Gummischlauche durch starke Verschnürung mit dünnem Kupferdraht abgeschlossen und zur vollständigen Dichtung mit geschmolzenem Asphalt und einer konzentrierten Kautschuklösung ausgefüllt, welche auch zum Nachdichten zu verwenden ist. Der Apparat erreicht und erhält dann dasselbe Vacuum wie der gewöhnliche Exsikkator. Zur völlig gleichmäßigen Erwärmung ist zwischen den Lampen und den zunächst liegenden Teilen des Exsikkators ein Asbestschirm angebracht, der mit einer Feder an dem Metallrohre befestigt ist. Dieser Schirm reflektiert die Wärmestrahlen nach dem Zentrum und schützt die Glaswandungen des Apparates. Die Temperatur ist an einem kleinen Thermometer abzulesen, der mit einem Platindrahte an dem Evakuierungsrohre befestigt ist, und dessen Quecksilberkugel sich in der Nähe der Substanz befindet. Zur Verwendung kommen Glühlampen von 10, 16, 25 und 32 Kerzen. Geliefert wird der Apparat von der Firma F. u. M. Lautenschläger in Berlin N.

*Ersatz für das Wasserbad;* von P. Zimmermann [3]). Um verschiedene Untersuchungen, bei denen es hauptsächlich auf Bestimmung des Rückstandes ankommt, schneller ausführen zu können, hat Verf. sich folgenden Apparat angefertigt. An einem Stativ wird ein Gasglühlichtzylinder von etwa 25 cm Länge und von 5 cm lichter Weite befestigt. Auf dem oberen Ende des letzteren wird ein Drahtdreieck, welches derartig gebogen ist, daß es federnd sitzt, angebracht und auf dasselbe das Gefäß mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gesetzt. In das untere Ende des Zylinders führt

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, Nr. 17; Pharm. Ztg. 1902, 366, Abbldg. 2) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 77; Pharm. Ztg. 1902, 818, Abbldg. 3) Pharm. Centralh. 1902, 333.

man einen Bunsenbrenner ein, dessen Öffnung mit einem feinmaschigen Drahtnetz bedeckt ist, um das Zurückschlagen der Flamme zu verhüten. Hierzu eignet sich vorzüglich der Gelenkbrenner von Kunz-Krause. Das Verdampfen geschieht bei ganz kleiner Flamme in einem heißen Luftstrome und bei sehr geringem Gasverbrauche. Die abzudampfende Flüssigkeit hat keine höhere Temperatur als 90°. Mit diesem einfachen Apparate ist man im stande, etwa 300 ccm Wasser in 10—12 Stunden zu verdampfen, ohne Verluste durch Spritzen befürchten zu müssen. Um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch den Schwefelgehalt des Gases zu vermeiden, leitet man das Gas vor dem Anzünden durch verdünnte Lauge, die sich in einer Woulffschen Flasche befindet.

*Ein Apparat zur Entwicklung von Sauerstoff aus Natriumperoxyd* wurde von Sabatier[1]) beschrieben. Der Apparat ist von der Firma Carl Franke, Wien I, Stadiongasse 10 zu beziehen.

Ein neuer *Schwefelwasserstoffapparat* für größere Laboratorien wurde von A. Wöhlk[2]) konstruiert.

*Verbesserung des Kippschen Apparates* nach F. Henz[3]). Anstatt des sonst üblichen einfach durchbohrten Stopfens am Tubus der mittleren Kugel verwendet Verf. einen doppelt durchbohrten. Durch die eine Bohrung geht das Hahnrohr wie bisher. Durch die andere geht ein Winkelrohr, welches bis auf den Grund dieser Kugel reicht und jenseits des Stopfens durch Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen ist. Man beschickt den Apparat mit dem festen Reagens und füllt ihn, sofern wenigstens das letztere wasserunlöslich ist, einschließlich des Hahnrohres vollständig mit Wasser. Alle Luftblasen werden durch das Hahnrohr entfernt. Nun hebert man durch das Winkelrohr das Wasser heraus und füllt in die obere Kugel verdünnte Säure nach. Da in dieser Weise die zuerst auf das feste Reagens treffende Säure sehr verdünnt wird, ist die Gasentwicklung von Anfang an sehr ruhig. Nun ist der Apparat zu gebrauchen wie bisher. Sobald aber die Säure beginnt in der zweiten Kugel stehen zu bleiben, wird der betreffende Anteil abgelassen, eine Operation, die kaum eine Druckverminderung des Gases bewirkt. Besonders bei Kohlensäureapparaten zeigt sich der große Vorteil dieser Modifikation. Da verhinderten bisher die ausgeschiedenen Chloride das Mischen der Flüssigkeit so sehr, daß nicht einmal das ursprünglich eingegebene Säurequantum voll auszunutzen war. Im Gegensatz hierzu ist es bei der vorgeschlagenen Modifikation gar nicht möglich, eine nicht völlig verbrauchte Säure zu entleeren.

*Gaswaschapparat* nach H. Alcock[4]). Die einfache Konstruktion zeigt eine Vereinigung von Gasentwickler und -Waschvorrichtung, die sehr wenig Raum einnimmt, leicht transportabel ist und von jedem Praktiker selbst zusammengesetzt werden kann. Die Kugelröhre kann je nach der Art des zu waschenden oder zu trocknenden Gases mit Wasser, Schwefelsäure, Alkalihydrat u. s. w. gefüllt werden.

*Apparate zum Waschen und Trocknen von Gasen* nach einem neuen Typus hat W. Tischtschenko[5]) konstruiert. Das Waschgefäß ist hier durch eine Scheidewand, die am Boden eine Öffnung besitzt, in 2 Teile geteilt. Die Einrichtung der Waschflaschen ist etwas verschieden, je nachdem dieselben für Flüssigkeiten oder für pulverförmige Absorptionsmittel gebraucht werden sollen.

Ein *Wasch- und Trockenapparat für Gase* nach Ulrich[6]) besteht aus einem System von Waschflaschen, welche statt wie bisher nebeneinander übereinander angeordnet sind. Der Apparat hat vor anderen zunächst den Vorzug, daß er sehr wenig Platz einnimmt und außerdem bequem zu hand-

---

1) Pharm. Centralh. 1902, 673. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, 14; Pharm. Ztg. 1902, 200, Abbldg. 3) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 35; Pharm. Ztg. 1902, 366, Abbldg. 4) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1650; Pharm. Ztg. 1902, 200, Abbldg. 5) Chem. Centralbl. 1902, I, Nr. 22.
6) Chem.-Ztg. 1901, 1062, Abbldg.

haben ist. Da die einzelnen Teile des Apparates durch Schliff oder Pfropfen fest mit einander verbunden sind, fallen alle Gummischlauchverbindungen fort. Der Apparat ist jederzeit gebrauchsfertig, er braucht nicht wie die frühereren neben einander angeordneten Apparate jedesmal zusammengestellt zu werden. Das oberste Schlußstück mit seitlich gebogenem Rohr paßt auch auf den unteren oder mittleren Einsatz, so daß man nach Belieben mit zwei, drei oder vier Teilen arbeiten kann. Die Aufsätze sind unten flach und können einzeln auf den Tisch gestellt werden. Der Apparat ist von Alexander Küchler & Söhne-Ilmenau zu beziehen.

*Neue U-Röhren* nach E. Spatz[1]). Von der Firma Heinrich Besser in Dortmund und Stützerbach wird eine neue Form U-Röhren in den Handel gebracht. Dieselben sind nach den damit gesammelten Erfahrungen ein vorzügliches Ersatzmittel für die bisherigen U-Röhren. Der bisherigen Konstruktion gegenüber gewähren sie weitgehende Vorteile, deren hauptsächlichster darin liegt, daß man verschiedene Reagentien in kompendiöser Form neben einander verwenden kann, ohne eine Verunreinigung derselben unter einander oder eine Wirkung derselben auf einander befürchten zu müssen. Durch die Anordnung des Druckpunktes in einer Linie ist die Stabilität gegen seitlichen Druck eine weit größere geworden und bietet die weitgehendste Sicherung gegen die sonst so häufig vorkommenden Brüche von U-Röhren. Die Konstruktion erlaubt gleichzeitig die Anwendung von festen und flüssigen Reagentien. Die neuen U-Röhren können in Gruppen von zwei, drei, vier und mehr Stück angeordnet werden und ersetzen in ihrer Kombination Absorptions- und Waschgefäße. Zu Wägeröhren werden die seitlichen Schenkel mit aufgeschliffenen Kappen resp. eingeschliffenen Stopfen geliefert.

*Neue Absorptions- und Trockenröhren für Gase* bringt die Firma Christ. Kob & Co.[2]) in Stützerbach i. Thür. in den Handel. Das wesentliche bei sämtlichen Konstruktionen ist, daß jedes Absorptionsrohr durch eine Scheidewand in 2 Halbrohre geteilt ist, wodurch natürlich derselbe Effekt erzielt wird, als wenn das Rohr eine doppelte Länge besäße. Das einfache Rohr mit Scheidewand auf Aluminiumfuß ersetzt eine Absorptions- und Trockenröhre in U-Form von gleicher Größe und hat den Vorteil, daß es viel handlicher ist, wenig Platz einnimmt und die Flüssigkeiten, welche durch Absorption entstehen können (z. B. beim Trocknen mit Schwefelsäure, getränktem Bimsstein oder Chlorcalcium), in dem unteren Raume ansammelt. Es wird somit der Gasstrom nicht gehemmt, während sich in U-förmigen Röhren sehr häufig Flüssigkeit in der Biegung ansammelt, wodurch ein hydraulischer Verschluß verursacht wird, der erst durch Gasdruck geöffnet werden muß. Die U-förmig angefertigte Absorptions- und Trockenröhre mit Scheidewand erzielt infolge der Scheidewand denselben Effekt wie ein gewöhnliches U-Rohr von doppelter Länge. Ein einfaches ungefülltes Rohr, ebenfalls mit Scheidewand, eignet sich besonders gut für Chemiker zum Selbstfüllen, da es oben nur zugeschmolzen zu werden braucht.

*Eine neue Form des Liebigschen Kaliapparates* nach M. J. Stritar[3]). Der Apparat besitzt große Standfestigkeit, ist wenig zerbrechlich und macht die Einschaltung eines besonderen Natronkalkrohres überflüssig; die Lauge mischt sich nach dem Gebrauche von selbst (wodurch die störende Bildung von $KHCO_3$ verhindert wird) und kann niemals zurücksteigen. Der untere Teil wird aus einer Pipette oder durch Ansaugen mit etwa 15—20 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,27), je nach der Größe des Apparates, der Aufsatz mit KOH-Stückchen oder zu $^2/_3$ mit Natronkalk, zu $^1/_3$ mit porösem $CaCl_2$ beschickt. Gewicht samt Füllung 60—70 g. Der Apparat wird durch die Firma P. Haack in Wien, IX, Garelligasse 4, dargestellt.

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, Nr. 5; Pharm. Ztg. 1902, 559, Abbldg.
2) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 93; Pharm. Ztg. 1902, 967, Abbldg.
3) Österr. Chem.-Ztg. 1901, Nr. 22; Pharm. Ztg. 1902, 123, Abbldg.

*Chlorabsorptionsapparat* nach Paulmann. Die bekannten Chlorabsorptionsapparate weisen den Übelstand auf, daß entweder ein Teil des Chlors entweicht, oder daß am Ende der Operation die in der Vorlage befindliche Jodkaliumlösung infolge der Druckverminderung zurücktritt. Durch den neuen Apparat soll beiden Mißständen abgeholfen werden. Zur Verhütung des Entweichens von Chlor oder Jod ist an den Hals ein syphonartig gebogenes Sicherheitsrohr angeschmolzen. Wird in dieses Rohr etwas Jodkaliumlösung gebracht, so verhütet sie erfolgreich das Entweichen von Chlor resp. Jod. Zur Vermeidung des Rücktritts von Jodkaliumlösung in den Destillierkolben bei Druckverminderung ist der Kolben durch ein Rohr, dessen unteres in die Vorlage hineinragendes Ende bauchig erweitert und mit Löchern versehen ist, mit der Vorlage verbunden. Die Jodkaliumlösung muß etwa 1—2 mm über diesen Löchern stehen. Tritt bei Druckverminderung die Jodkaliumlösung zurück, so wird sie durch die Erweiterung aufgenommen. (Gebrauchs-Musterschutz Nr. 169195 von Dr. Siebert & Kühn in Kassel.)[1]

*Eine neue Form des Kjeldahl-Apparates* wurde von M. Vogtherr[2]) beschrieben. Der Apparat gestattet die Ausführung der Zerstörung ohne Belästigung durch Säuredämpfe und kann gleichzeitig durch Abdestillieren des Ammoniaks dienen.

*Vorlagen für fraktionierte Destillation* nach M. H. Palomaa[3]). Bei diesem Apparate werden die Vorlagen durch magnetische Einwirkung ausgewechselt und zwar so, daß der Auffangetrichter, der an einer drehbaren Magnetnadel befestigt ist, durch einen ausserhalb der Vakuumglocke befindlichen Magnet von Vorlage zu Vorlage gedreht werden kann. Diese Art der Auswechslung der Vorlagen gestattet, daß der Apparat höchst luftdicht, sehr leicht zu handhaben und frei von zerbrechlichen Teilen konstruirt wird. Derselbe ist gesetzlich geschützt und von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin zu beziehen.

*Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen* nach Walther Burstyn[4]). Bei der fraktionierten Vakuumdestillation kleiner Substanzmengen macht sich bei den gebräuchlichen Vakuumvorlagen der Umstand unangenehm bemerkbar, daß verhältnismässig viel Flüssigkeit auf dem Wege vom Kühlrohre zu den Auffangkolben an den Glaswänden des Apparates haften bleibt, wodurch die Trennung der Fraktionen unschärfer wird und Substanzverlust stattfindet. Die neue Vorlage vermeidet diesen Übelstand und hat auch den Vorteil, nur einen einzigen Kautschukstöpsel zu benötigen. In die Vorlage werden drei oder mehr kleine Glashülsen als Auffanggefässe hineingestellt und durch einen umgelegten dünnen Kautschukring oder dergleichen fixirt. Der Schlauchansatz wird mit der Saugpumpe verbunden. Durch Drehen der Vorlage werden die Röhrchen nacheinander unter das eventuell ein wenig abgebogene Ende des Kühlrohres gebracht. Anknüpfend daran empfiehlt Verfasser, bei Vakuumdestillationen die Kautschukstöpsel zum Zwecke der besseren Abdichtung nicht mit Kollodium, sondern mit konzentriertem, reinem Glycerin zu bestreichen, welches besser wirkt, den Kautschuk nicht angreift, mit Wasser leicht abzuwaschen ist und keine merkbare Dampftension besitzt.

*Apparat für Vakuumdestillationen* nach Wilh. Steinkopf[5]). Dieser Apparat besteht aus einem 20 cm hohen, 5 cm weiten Cylinder, der oben mit einem Gummistopfen versehen ist, in dessen Durchbohrung sich der mit einem zur Pumpe führenden seitlichen Ansatzrohr versehene Vorstoß befindet. In dem Zylinder befinden sich in einem Gestell die Reagensgläser zur Aufnahme des Destillates. Die Drehung wird bewirkt, indem man den Vorstoß hält und den Zylinder samt Stopfen dreht, was leicht und

1) Pharm. Ztg. 1902, 299, Abbldg. 2) Apoth. Ztg. 1902, 817, Abbldg.
3) Chem. Ztg. 1902, 337; Pharm. Ztg. 1902, 366, Abbldg.
4) Oest. Chem.-Ztg. 1901, Nr. 24; Pharm. Ztg. 1902, 122, Abbldg.
5) Chem.-Ztg. 1902, 407; Pharm. Ztg. 1902, 466, Abbldg.

ruhig vor sich geht. Der Apparat ist für 4 Fraktionen gebaut, doch kann er auch für mehr eingerichtet werden. Er wird von der Firma Dr. Bender & Dr. Hobein in München geliefert, kann aber auch mit den gewöhnlichen Laboratoriumshilfsmitteln hergestellt werden.

*Destillierapparat mit selbsttätig sich auswechselnden Vorlagen.* (D. R.-P. Nr. 126327 von H. Palomaa in Helsingfors.) Diese Erfindung betrifft Einrichtungen, mit deren Hilfe es bei gewöhnlichen Destillierapparaten möglich ist, eine Auswechslung der Vorlagen bei Übergang verschiedener Fraktionen bezw. nach Füllung der Vorlagen selbsttätig zu bewirken, und zwar ohne Unterbrechung des Betriebes. Zur Auswechslung der Vorlagen beim Übergang neuer Fraktionen sind im oberen Teile des Destillierapparates Röhrchen aus verschiedenen Metalllegierungen angebracht, durch welche eine Bewegungsvorrichtung für die im Wasser schwimmenden Vorlagen festgehalten wird. Ist nun eine bestimmte Temperatur erreicht, welche dem Schmelzpunkt einer Metalllegierung entspricht, so wird die Bewegungsvorrichtung ausgelöst und infolge dessen eine neue Vorlage unter die Ausflußöffnung des Destillierapparates geführt. Ist dagegen eine Vorlage gefüllt, so wird die Auswechslung der Vorlage dadurch bewirkt, daß letztere beim Sinken in dem Wasserbehälter auf ein Hebelsystem einwirken, welches, ebenfalls mit der oben erwähnten Drehrichtung in geeigneter Weise verbunden, deren Auslösung und damit die Auswechslung der Vorlagen bewirkt. Die Auswechslung bei bestimmten Wärmegraden kann auch mit Hilfe elektrischer Kontakte bewirkt werden, und zwar derart, daß, sobald der elektrische Strom mittelst eines Kontaktthermometers geschlossen wird, ein mit letzterem vereinigter Elektromagnet ein belastetes Rad in Drehung versetzt, wodurch die Auswechslung der Vorlage erfolgt[1]).

*Walzenförmige Fraktionskolben* wurden unlängst von H. Mehring[2]) empfohlen. Handelt es sich darum, aus überwiegender Menge des Lösungsmittels eine Substanz durch Destillation herauszuarbeiten, so hat man im allgemeinen durch das Nachfüllen der Lösung Umständlichkeiten beim Arbeiten zu befürchten. Besonders ist das beim Destillieren im Vakuum der Fall, wobei das Unterbrechen der Operationen und das Öffnen des Apparates höchst lästig ist. Die Firma Max Kaehler & Martini-Berlin stellte deshalb einen Kolben her, der bei ca. 7 cm Querdurchmesser und ca. 15 cm Längsdurchmesser seiner Walze $^1/_2$ l Flüssigkeit zur Destillation aufnimmt, während ein Rundkolben von 7 cm Durchmesser nur 200—250 ccm faßt, wenn er ohne Verlust arbeiten soll. Durch Versuche ergab sich, daß dieser Kolben wie ein Rundkolben arbeitet, wenn man anfänglich den walzenförmigen Teil bis zum Beginn der oberen Kuppe füllt. Der Kolben hält den Druck der Atmosphäre bei 12 mm innerem Druck aus. Beim Abdestillieren leicht flüchtiger Lösungsmittel, sowohl im Vakuum wie ohne Anwendung der Luftpumpe, stößt die Flüssigkeit nicht. Hat man das Lösungsmittel abdestilliert und beginnt die eigentliche Destillation bezw. Fraktionierung, so gehen die geringsten Mengen des Materials vom Boden her ebenso glatt über wie aus einem Rundkolben.

*Zu Aetherdestillationen mit Hilfe elektrischer Heizung* hat Fr. Hanfland[3]) einen besonderen Apparat konstruiert.

*Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage* nach Hch. Goeckel. Dieser Kühler eignet sich besonders zur quantitativen und gefahrlosen Destillation leichtsiedender und feuergefährlicher Flüssigkeiten. Das Destillationsrohr eines Liebigschen Kühlers steht innerhalb des Mantels durch eine Gabelung am unteren Ende innerhalb des Mantels mit einem zweiten, dem ersteren parallel laufenden Rohre in Verbindung, welches den Kühlmantel am oberen Ende durchbricht und in einen Ansatz ausläuft. Dieses Rohr dient dem Rückfluß von Kondensationsflüssigkeit aus etwaigen Dämpfen, die noch nicht verdichtet sein oder sich nachträglich aus dem Destillat in der Vor-

1) Pharm. Ztg. 1902, 203. 2) Chem.-Ztg. 1902, 556, Abbldg.
3) Chem.-Ztg. 1902, 1108; Pharm. Ztg. 1902, 967, Abbldg.

lage gebildet haben sollten. Der Ansatz hat den Zweck, bei Destillationen im Vakuum vermittelst eines Schlauches die Verbindung mit der Luftpumpe herzustellen, oder bei Destillationen unter gleichzeitiger Durchleitung oder Entwicklung von schädlichen Gasen deren Abzug in Digestorien oder die atmosphärische Luft zu bewirken. Der Apparat, der als D. R.-G.-M. angemeldet ist, ist von der Firma Dr. Sauer & Dr. Goeckel, Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien, Berlin W., zu beziehen[1]).

*Scheibenkühler, System Parobek;* von W. Gladbach[2]). Der Apparat besteht aus scheibenförmigen Hohlkörpern, die durch kurze Rohrstutzen und Muffen zu einem Systeme vereinigt werden. Behufs größerer Stabilität sind die einzelnen Scheibenelemente mit Zirkulationsöffnungen versehen, die als Kühlschächte dienen. Außerdem ist die Oberfläche der Scheiben wellenförmig gestaltet, wodurch die Kühlfläche noch vergrössert wird. Der ganze Apparat ruht auf einem Traggerüste einfachster Konstruktion mit größter Stabilität. Es besteht aus einem Gasrohre mit Fuß, in welchem, der Neigung der Scheiben entsprechend, Löcher gebohrt sind, in denen mit Filz überzogene Eisenstäbe stecken. Auf diesen Stäben ruhen die einzelnen Scheiben, über denen sich ebenfalls mit Filz überzogene Stäbe befinden, wodurch die große Stabilität des ganzen Apparates bedingt wird. Um letztere noch zu erhöhen und event. dem durch das Kühlwasser erfolgenden Auftriebe entgegen zu wirken, wird auf das obere Ende des Gasrohres ein T-Stück aufgeschraubt, durch welches ein Eisenrohr gezogen wird, das so lang ist wie der Durchmesser des oberen Umfanges des Kühlbottichs. Dieses T-Stück dient auch zum bequemen Ein- und Ausheben des ganzen Apparates in den bezw. aus dem Kühlbottich. Die Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld (Baden) fertigt derartige Kühlvorrichtungen an.

*Modifizierter Soxhletscher Apparat* nach G. Schüle. Zur Bestimmung von Wasser, Fett, Caseïn und Milchzucker in ein und derselben Menge abgewogener Substanz ist dieser Extraktionsapparat wegen seiner Einfachheit sehr zu empfehlen. Der eigentliche Extraktionsapparat befindet sich in einem Überrohr bekannter Konstruktion. Die Hebervorrichtung ist zerlegbar, besteht aus der Absaugröhre und der darüber gestülpten, oben geschlossenen Aufsaugröhre und ist in dem Überrohr zentral angeordnet. Die schleifenförmige Biegung an der unteren Hälfte der mit dem Extraktionsapparat fest verbundenen Absaugröhre bezweckt einen zusammenhängenden Abfluß des Aethers. Die Aufsaugröhre ist lose und abnehmbar über die Absaugröhre geschoben. Durch die besondere Anordnung der Abhebervorrichtung wird es ermöglicht, auf dem Grunde des Apparates eine allseitig dicht schließende Aufsauge- bezw. Filtrirschicht anzubringen. Die Einschnürung am oberen Rande des Apparates hat den Zweck, bei horizontaler Lage desselben ein Herausfließen von Fett zu verhüten. Durch Anbringung der Hebervorrichtung im Innern des Apparates wird nicht nur beträchtlich an Raum erspart, sondern die Zerbrechlichkeit des Apparates ist auch eine weit geringere als bei den bisher üblichen Konstruktionen. Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma F. Mollenkopf in Stuttgart angefertigt[3]).

*Extraktionsapparat für auf dem Filter befindliche Niederschläge* nach A. Gwiggner[4]). Der Apparat besteht aus dem ca. 130 ccm fassenden Kölbchen, dem in dasselbe eingeschliffenen Extraktionstrichter und dem vernickelten Metallkühler, welcher dem breiten, abgeschliffenen Rande des Apparates aufliegt. Der konische Teil des Trichters besitzt 3 durch Einbuchtungen hergestellte Glasspitzen zur Auflage des Analysentrichters. Der Kühler ist dem vorzüglichen Donathschen metallenen Innenkühler nachgebildet, jedoch für obige Zwecke entsprechend abgeändert. Durch die Verbreiterung ist eine Verkürzung des Kühlers möglich geworden und

1) Chem.-Ztg.; Pharm. Ztg. 1902, 727. Abbldg. 2) Chem.-Ztg. 1902, 785; Apoth. Ztg. 1902, 624, Abbldg. 3) Pharm. Ztg. 1902, 627, Abbldg.
4) Ztschr. für angew. Chem. 1902, Nr. 35; Pharm. Ztg. 1902, 818, Abbldg.

durch Scheidewände in demselben dem Kühlwasser ein längerer Weg gewiesen. Um den Apparat für die gebräuchlichsten Analysentrichter und Filtergrößen verwendbar zu machen, sind die Tropfspitzen des Kühlers an besonderen Ringen, welche mittelst Bajonetverschluß am Kühler aufgeschoben und befestigt werden können, angebracht und in zwei bis drei Längen ausgeführt. Die Höhe des zusammengestellten Apparates beträgt etwa 350 mm. Der Apparat wird durch die Firma W. J. Rohrbecks Nchf. in Wien geliefert.

*Apparate zum Extrahieren von wässerigen Flüssigkeiten mit Chloroform bezw. mit Aether;* von J. Katz[1]). Der Perforator für Chloroform besteht aus einem Soxhletschen Extraktionsapparate von ganz bestimmten Dimensionen. Es darf vor allem der Heber des Soxhletschen Apparates nicht als Heber wirken, sondern als Überlauf, was durch eine größere Weite des Ablaufrohres erreicht wird. Wird in einem solchen Apparat erst etwas Chloroform, dann die zu extrahierende wässerige Flüssigkeit gegeben, so fallen bei der nachfolgenden Extraktion die Chloroformtropfen durch die wässerige Flüssigkeit, sammeln sich am Boden an, in gleichem Maße tropft die Chloroformlösung ab. Um das Chloroform möglichst lange mit der wässerigen Flüssigkeit in Berührung zu lassen, ist eine Flachglasspirale in den Apparat eingesetzt, die das Chloroform nötigt, auf großen Windungen die Flüssigkeit zu durchstreichen, was etwa $^1/_4$ Minute für jeden Tropfen beansprucht. Bei dem Aetherperforator, der namentlich beim Extrahieren mit Petroläther gute Dienste leistet, ist die Flachspirale um den eingesetzten Trichter gelegt, wodurch derselbe Effekt erreicht wird, wie beim Chloroformperforator. Beide Apparate sind von der Firma Hugershoff in Leipzig zu beziehen.

*Eine neue Form eines Extraktionsapparates* wurde von Landsiedl[2]) beschrieben. Die wesentliche Neuerung besteht darin, daß das Extraktionsgefäß nicht über dem Siedegefäße, sondern seitlich davon sich befindet, sodaß das Extraktionsgefäß je nach Bedürfnis durch Einsenken in einen Mantel, der mit warmem oder kaltem Wasser gefüllt wird, angewärmt oder gekühlt werden kann, wodurch es möglich ist, die Extraktion bei bestimmter Temperatur vorzunehmen. Ferner kann bei dieser Form leicht ein Hahn angebracht werden, der eine leichte Probeentnahme aus dem Extraktionsgefäße gestattet Je nach der Ausgestaltung des Heberrohres kann der Apparat für kontinuirlichen oder periodischen Abfluß des Extraktionsmittels, sowie zur Extraktion von Flüssigkeiten, die leichter und schwerer als das Extraktionsmittel sein können, eingerichtet werden. In lezterem Falle wird in das Extraktionsgefäß noch ein Trichterrohr eingesetzt, welches das Lösungsmittel zwingt, durch die schwerere Flüssigkeit in feinen Tröpfchen aufzusteigen. Ein zweiter beschriebener Heiß-Extraktionsapparat ähnelt in seiner Form dem Büttnerschen Apparate, indem das Extraktionsgefäß gleich in dem Halse des Siedegefäßes seinen Platz findet und dort auf Einbuchtungen des Halses hängt. Auch hier ist die verschiedene Ausbildung des Hebers für kontinuirlichen und periodischen Abfluß und für leichtere und schwerere Flüssigkeiten möglich. Die Apparate sind erhältlich bei Schmidt & Schübel, Glas-Instrumentenfabrik in Frauenwald in Thüringen.

*Neuer Extraktionsapparat* mit einem am Boden des Gefäßes angeschmolzenen, mit Glashahn versehenen Ablaßrohr. Bei den bekannten Soxhletschen Extraktionsapparaten ist eine Probeentnahme sehr schwierig, auch ist am Ende der Extraktion zur Gewinnung des Extraktionsmittels nach Entfernung der extrahierten Substanz der Apparat nochmals zusammenzusetzen, was viel Zeit und Verlust an Extraktionsmittel verursacht. Die Verbesserung hilft diesem Mißstande ab, indem durch ein am Boden des Gefäßes angeschmolzenes Glasrohr mit Hahn jederzeit eine Probeentnahme

1) Apoth. Ztg. 1902, 712, Abbldg.
2) Chem.-Ztg. 1902, 274; Pharm. Centralh. 1902, 550, Abbldg.

leicht möglich ist und am Ende der Extraktion das Extraktionsmittel leicht abgelassen werden kann. Dieser Apparat wird von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel in den Handel gebracht[1]).

*Neue Extraktionsapparate für Flüssigkeiten* wurden von T. Sollmann[2]) beschrieben. Die zu extrahierende Flüssigkeit befindet sich bei diesem Apparate in einer Spirale, ähnlich wie bei dem bekannten Partheilschen Perforator. Der Apparat kann in etwas abgeänderter Form auch zum Perforieren mit schweren Flüssigkeiten dienen.

*Ein neuer Extraktionsapparat* wurde von O. Stephani und Th. Böcker[3]) konstruiert. Der Apparat kann zweierlei Verwendung finden: 1. bei der Extraktion von Flüssigkeiten mit spezifisch schwereren Extraktionsmitteln; 2. bei der Extraktion von festen Körpern mit jedem beliebigen Extraktionsmittel. Der Apparat ist durch die Firma C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

*Einhängetrichter für analytische Zwecke* von Arends[4]). Die Trichter besitzen einen flachen, stark verbreiterten Rand mit welchem sie in Bechergläser von verschiedener Weite eingehängt werden können. Die Trichter werden von der Firma Warmbrunn Quilitz & Co. in Berlin in den Handel gebracht.

*Eine Filtriervorrichtung zum Filtrieren leicht flüchtiger Flüssigkeiten*, z. B. von Aether-Chloroform bei der Alkaloidbestimmung, wurde von J. Katz[5]) beschrieben. Die Vorrichtung, welche zuerst von G. Sander konstruiert wurde, besteht darin, daß ein durch die Stopfen zweier mit den Hälsen aufeinander gesetzten Flaschen gehendes Glasrohr am unteren Ende durch ein aus einem zusammengerollten Streifen Filtrierpapier gebildetes Papierrohr fortgesetzt ist. Dieses Papierrohr dient als Filter. Da der ganze Apparat luftdicht verschlossen ist, ist ein Verdunsten der Flüssigkeit unmöglich.

*Ein Filtrierapparat mit reguliertem Zufluß* nach N. Jenner[6]) besteht aus einem Trichter im Winkel von 60°, dem ein senkrechter Rand aufgesetzt ist. Mittelst Gummistopfen wird auf diesen Trichter ein zweiter Trichter von passender Form, der die Waschflüssigkeit enthält, aufgesetzt. Die Luft zwischen dem oberen und unteren Trichter, welche durch die filtrierende Flüssigkeit eingeschlossen wird, bewirkt, daß nur so viel Flüssigkeit in den Trichter bezw. auf das Filter eintreten kann, wie aus demselben austritt, und daß das Filter nur bis auf eine bestimmte Höhe gefüllt bleibt. Es ist daher ganz ausgeschlossen, daß die Flüssigkeit den Rand des Filters übersteigt. Der Apparat ist von der Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rh. zu beziehen.

*Verbesserter Eistrichter* nach P. N. Raikow[7]). Den bisher bekannten Konstruktionen des Eistrichters haftet der Mangel an, daß der die abzukühlende Flüssigkeit enthaltende Glastrichter nur von den Seiten abgekühlt wird, während er von oben ganz frei bleibt, wodurch die Oberfläche der abgekühlten Flüssigkeit sich in direkter Berührung mit der Luft befindet. Dieser Mangel läßt sich beseitigen, wenn man den Eistrichter mit einem Eisdeckel versieht, welcher mit demselben Kältemittel beschickt ist, mit welchem der Trichter selbst versehen ist. Der Eisdeckel stellt ein hohles Gefäß dar. Seine Füllung mit Kältemischung findet durch einen Tubus statt. Damit er stabil auf dem Trichter sitzt, ist sein Rand etwas nach unten umgebogen. Bei der Benutzung des Trichters stellt man den Glastrichter so hoch in die Kältemischung, daß sein oberer Rand unmittelbar unter dem Eisdeckel zu stehen kommt, und füllt den äußeren Trichter möglichst voll mit der Kältemischung; dadurch wird der schädliche Raum des Eistrichters möglichst verringert, wodurch seine Leistung vergrößert

1) Pharm. Ztg. 1902, 299, Abbldg. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1902, Nr. 6; Pharm. Ztg. 1902, 628, Abbldg. 3) Ber. d. D. Chem. Ges. 1902, 35, Heft 14; Pharm. Ztg. 1902, 818, Abbldg. 4) Pharm. Ztg. 1902, 365, Abbldg. 5) Pharm. Ztg. 1902, 937, Abbldg. 6) Pharm. Ztg. 1902, 200, Abbldg. 7) Chem.-Ztg. 1902, 733.

wird. Zum bequemeren Herausnehmen des flüssigen Teiles des Kältegemisches ist der Eistrichter mit einer Abflußröhre versehen, welche mit einem Stopfen verschlossen wird.

*Heißdampftrichter für feuergefährliche Substanzen* nach Raikow[1]). Derselbe ist dazu bestimmt, die Heißdampfspirale überall zu ersetzen, wo es sich um das Heißfiltrieren feuergefährlicher Substanzen handelt. Die Vorrichtung stellt einen doppelwandigen Trichter aus Kupfer oder Nickel dar, welcher mit zwei Ansatzröhrchen versehen ist, sowie mit einem losen, ebenfalls doppelwandigen Deckel, welcher eine flach konische Form besitzt. An zwei entgegengesetzten Stellen ist der Deckel mit Röhrchen versehen, von welchen das eine vermittelst Kautschukschlauches mit der Röhre des Trichters in Kommunikation steht. Wird durch den Kautschukschlauch in den Deckel Wasserdampf hineingelassen, so geht er durch die Röhre und den Schlauch in den Raum zwischen den beiden Wandungen des Trichters um weiter durch die Röhre auszutreten. Dadurch wird der Glastrichter mit der heiß zu filtrierenden Flüssigkeit von allen Seiten gleichmäßig erwärmt. Wenn es sich um Filtrieren von wässerigen Lösungen oder im allgemeinen um solche Flüssigkeiten handelt, welche durch Wasserfeuchtigkeit nicht geschädigt werden, so kann man den freien Raum zwischen dem Heißtrichter und dem Filtriertrichter mit heißem Wasser ausfüllen. Soll aber die Feuchtigkeit ferngehalten werden, so wird der genannte Zwischenraum leer gelassen und durch Hineinschieben des inneren Trichters in den äußeren möglichst verkleinert.

*Absaugtrichter.* Die Firma F. Hunek-Prag[2]) bringt neuerdings Absaugtrichter in den Handel, welche mittelst eines passenden Kautschukstöpsels auf jede beliebige Flasche gesetzt werden können. Der Trichterhals ist doppelt und trägt unten zwei Öffnungen, oben einen Ansatz, an den der Gummischlauch der Saugpumpe befestigt wird. Solche Absaugtrichter werden mit gewöhnlichem Trichteraufsatz (für Papierfilter), wie auch mit Glockenaufsatz (für Goochsche Tiegel) geliefert.

*Verbesserter Büchnerscher Trichter zum Absaugen von Niederschlägen* von J. Katz[3]). Zum Filtrieren an der Saugpumpe hat sich an Stelle der früher gebräuchlichen gelochten Porzellanplatte, die in einen gewöhnlichen Trichter eingelegt wurde, jetzt wohl überall der Büchnersche Trichter Eingang in die Laboratorien verschafft, da bei ihm ein Verschieben der Porzellan- und Filtrierpapierscheiben und ein damit verbundenes Undichtwerden des Filters nicht zu befürchten ist. Der Büchnersche Trichter zeigt jedoch noch den Übelstand, daß der Raum unterhalb der Filtrierscheibe für die Reinigung gar nicht oder nur sehr schwer zugänglich ist Dieser Übelstand tritt beim Abfiltrieren der Flüssigkeiten für die quantitative Analyse in noch höherem Maße hervor als beim präparativen Arbeiten, da man den Trichter nicht quantitativ abspritzen kann. Verf. hat daher einen Trichter nach Art des Büchnerschen anfertigen lassen, der sich bequem auseinandernehmen läßt und daher in allen Teilen gut gereinigt werden kann. Derselbe besteht aus einem Einsatzbecher mit gelochter Bodenplatte und einem Trichterstück mit unten schrägen und oben geraden Wänden. Der Einsatzbecher besitzt ungefähr in der Mitte einen vorspringenden Rand, mit dem er auf dem unteren Trichterstück aufliegt. Beide Teile werden durch ein dünnes, ringförmiges, ca. 1,5 bis 2 cm breites Gummiband verbunden, welches außen umgelegt wird. Damit die Filtrierpapierscheibe auf der Bodenplatte stets glatt aufliegt und auch beim Eingießen der Flüssigkeit sich nicht verschieben kann, wird sie mit einem beigegebenen, unten plan geschliffenen Porzellanring beschwert. Bringt man den so vorgerichteten Trichter an die Saugpumpe, so legt sich das Gummiband so dicht auf die

1) Chem.-Ztg. 1902, 733; Pharm. Ztg. 1902, 726, Abbldg.
2) Chem.-Ztg. 1902, 607. 3) Chem.-Ztg.; Apoth.-Ztg. 1902, 384, Abbldg.

Verbandstelle, daß ein völlig luftdichter Verschluß erzielt wird. Andererseits wird das Gummi von der Flüssigkeit nicht benetzt, da es außen umgelegt ist, so daß man auch Gummi lösende Flüssigkeiten filtrieren kann. Der Trichter hat sich sehr bewährt; er wird von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, fabriziert und in den Handel gebracht.

*Neuer Abfülltrichter „Reform“* nach E. Junkers. Dieser Trichter besteht aus einem mit Tubus, sowie einer Einlauföffnung versehenen zylindrischen Gefäße, welches sich nach unten konisch verjüngt und in ein ca. 30 cm langes, 25 mm weites, schräg abgeschliffenes Rohr endet. Zum Trichter gehört eine mit Steg versehene verstellbare Stahlklemme. Der in dem Ballon steckende, mit Klemme versehene Trichter wird so unter das zu entleerende Gefäß gestellt, daß der Hahn desselben in die Einlauföffnung des Trichters reicht. Durch entsprechende Stellung der Klemme gewinnt er festen Halt. Läßt man nun die betreffende Flüssigkeit hineinlaufen, so geschieht dies glatt ohne jedes Spritzen. Durch den Tubus werden die sich entwickelnden Gase beim Abziehen von Salz oder Salpetersäure usw. gänzlich abgeleitet, so daß der Raum, in welchem das Abfüllen geschieht, gasfrei bleibt. Hierzu verbindet man den Tubus vermittelst eines Gummischlauches, der eine Spitze und einen Krümmer aus Blei besitzt, oder auch mit Bleirohr mit dem in den meisten Tongefäßen befindlichen kleinen Stutzen. Wenn die Sammelgefäße mit dem Schornsteinzuge in Verbindung stehen, so findet ein schlankes Abziehen der Gase statt. Der Apparat steht unter Musterschutz und wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., hergestellt[1])

*Ein einfaches Bakterienfilter zur Filtration kleiner Flüssigkeitsmengen* hat W. Silberschmidt[2]) konstruiert. Der Apparat besteht aus einem dickwandigen Reagensröhrchen mit seitlichem Ansatz, aus einer Filterkerze und aus einer durchlöcherten Gummikappe. Der Rand und der obere Teil der Filterkerze sind glasiert, so daß nur der untere Teil als Filter dient. Das Filter ist mit dem Reagensröhrchen mittelst einer eng anschließenden, oben mit einer runden Öffnung versehenen Gummikappe verbunden. Der seitliche Ansatz wird mit Watte verschlossen. Die Sterilisierung geschieht am einfachsten im Autoklaven: Das Filter wird zuerst ausgeglüht, die Gummikappe wird in Wasser ausgekocht und der zusammengestellte Apparat wenige Minuten im Autoklaven bis auf 120° erwärmt. Ein kleines Glasröhrchen wird über den seitlichen Ansatz gesteckt, um das Benetzen der Watte zu vermeiden. Die Filtration geht in der Weise vor sich, daß, nachdem das seitliche Ansatzröhrchen mit der Saugpumpe verbunden worden ist, die zu filtrierende Flüssigkeit mittelst Pipette in die Aushöhlung der Kerze gebracht wird. Bei richtiger, nicht allzustarker Aspiration geht die Filtration rasch vor sich: 10 ccm einer Bouillonkultur werden in einigen Minuten filtriert. Der Apparat eignet sich aber nicht nur zur Filtration von Kulturen; es können auch eiweißhaltige Substrate (Urin, Aszitesflüssigkeit usw.) filtriert werden, welche als Nährböden oder zur Prüfung auf Hämolysine, Präzipitine usw. verwertet werden können. Der kleine Apparat dürfte auch für die Sterilisierung von Lösungen und von Medikamenten, welche eine höhere Temperatur nicht ertragen, von Wert sein. Es können ziemlich große Mengen Flüssigkeit (25 ccm und noch mehr) in einem Apparat filtriert werden. Der Hauptvorteil desselben besteht aber darin, daß ganz geringe Mengen (1 ccm und sogar noch weniger) ohne großen Verlust das Filter passieren; durch Verlängerung der Glasur außen und innen wird die filtrierende Fläche noch weiter reduziert

*Scheideflasche* nach Leo Glaser[3]). Beim Abdestillieren von Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht gebrauchte man bisher die sogen. Florentiner-Flasche. Diese hat bekanntlich den Mangel, in denjenigen Fällen, in denen die Flasche nicht zufällig mit der leichteren,

1) Chem.-Ztg. 1902, 582. 2) Münch. Med. Wschr. 1902, Nr. 35; Pharm. Ztg. 1902, 899, Abbldg. 3) Pharm. Ztg. 1902, 938, Abbldg.

obenauf schwimmenden Flüssigkeit ganz angefüllt ist, eine scharfe Trennung nicht zuzulassen. Man muß erst die beiden Flüssigkeiten wieder in einen Scheidetrichter umfüllen, wodurch Zeit und auch oft kostbares Material, wie z. B. bei der Destillation von Rosenöl und anderen ätherischen Ölen, verloren geht. Diesem Mangel hilft die vom Verf. konstruierte Neuerung ab. Die neue Scheideflasche besteht aus einer Flasche mit Ablaßhahn und einem in ihren Hals eingeschliffenen Scheidetrichter. Diese Vorrichtung kann direkt als Vorlage an Stelle der Florentiner-Flasche dienen; bei geschlossenem Hahn des Scheidetrichters läßt man die beiden zugleich destillirenden Flüssigkeiten, z. B. Wasser und ätherisches Öl, so lange in den Scheidetrichter fließen, bis derselbe nahezu gefüllt ist. Wird nun der Hahn geöffnet, so läuft die schwerere Flüssigkeit bis zur Trennungszone beider Flüssigkeiten in die Flasche, worauf man den Hahn wieder schließt, während das Destillieren ohne Verzug fortgesetzt werden kann. Weitere Vorzüge dieser neuen Scheideflasche bestehen darin, daß sie weniger zerbrechlich ist, da ihr der dünne, schnabelähnliche Ansatz der Florentiner-Flasche fehlt, daß sie sich leicht reinigen läßt und daß ein Verdunsten der Flüssigkeiten so gut wie ausgeschlossen ist. Die Scheideflasche ist unter Nr. 186836 als Gebrauchsmuster geschützt und wird in allen Größen von F. Bitt & Co., G. m. b. H., Doberan, Meckl., hergestellt.

*Chlorcalcium-Exsikkator zum Trocknen der Luft im Wagengehäuse;* von F. Janda[1]). Der Exsikkator besteht aus einem kleinen Trichter, der mit Chlorcalcium angefüllt ist. Das Trichterrohr führt durch einen Pfropfen in eine Flasche, in welche die aus dem Gehäuse angezogene Luftfeuchtigkeit abtropft. Ein solcher Exsikkator hat den Vorteil, daß das Chlorcalcium nicht so schnell zerfließt.

*Präzisionstarierwage* nach Mach zur raschen und genauen Einwage bei Massenanalysen mit selbsttätiger Schalenarretierung und Beruhigungsvorrichtung. Diese Wage, auf dem Prinzip der umgekehrten Dezimalwage beruhend, besitzt eine vollkommen selbsttätige Schalenarretierung nebst Beruhigungsvorrichtung, welche eine wesentliche Erleichterung und Bechleunigung der Wägungen ermöglicht, ohne daß die Genauigkeit beeinträchtigt wird. Der in Achatlagern ruhende Wagebalken, aus einer gegen Laboratoriumseinflüsse sehr widerstandsfähigen Legierung gefertigt, trägt an seinem längeren Arm die Wiegeschale, die zur Aufnahme des mit Substanz zu füllenden Schiffchens bezw. Gläschens u. s. w. bestimmt ist, während an dem kurzen Arm die Gewichtsschale nebst Tarierkapsel hängt. (Die Tarierkapsel hält dem Nettogewicht des Schiffchens, Gläschens u. s. w. das Gleichgewicht und ist durch Füllung mit Schrotkügelchen bezw. Granatsplitterchen auszutarieren.) Beide Schalen sind durch Achatgehänge mit dem Balken verbunden. Das Gehänge der Gewichtsschale besitzt zapfenförmige Verlängerungen in der Richtung der Schneide, welche bei ruhender Wage sich auf die Fortsätze des Balkenträgers legen und so, die Schneide entlastend, die Gesamtlast der Gewichtsschale übernehmen. Die Gewichtsschale arretiert sich daher vollkommen selbsttätig und gleichzeitig werden Pendelschwingungen der Schale durch die unter ihr angebrachte Beruhigungsfeder ebenfalls selbsttätig aufgehoben. Die Schale lastet erst dann auf der Schneide, wenn die am längeren Arm hängende Wiegeschale $^1/_{10}$ des auf der Gewichtsschale ruhenden Gewichtes oder mehr trägt. Mit Hilfe dieser Einrichtung kann man Schiffchen u. s. w. mit der gewünschten Substanzmenge füllen, ohne eine Arretierung handhaben zu müssen. Man hat daher beide Hände für das Einfüllen bezw. das Abwägen der Substanz frei und kann infolge dessen das Abwägen einer Reihe gleich großer Mengen ganz wesentlich beschleunigen. Diese Wage wird von der Firma Wilh. Spoerhase vorm. C. Staudinger & Co. in Gießen fabriziert[2]).

Eine *Abdampfwage* wird von der Firma Franz Hugershoff in

1) Chem.-Ztg. 1902, 28. 2) Pharm. Ztg. 1902, 121, Abbldg.

Leipzig in den Handel gebracht. Die Abdampfschale wird in die eine ringförmige Schale der Wage eingehängt, so daß das Gewicht der verdampften Flüssigkeit immer ohne weiteres festgestellt werden kann[1]).

*Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst Aräometers* hat C. Heim[2]) eine einfache Vorrichtung in Vorschlag gebracht. Er bedient sich eines Standzylinders, der vermöge seiner Aufhängung, ganz nach Art der Schiffskompasse, sich durch seine eigene Schwere in allen Stellungen senkrecht zum Erdmittelpunkt selbsttätig einstellt. Der wulstförmige Rand des Zylinders sitzt lose auf dem innersten Ring der kardanischen Aufhängung. Der äußerste Ring der Aufhängung ist mit einer Anschraubmuffe in feste Verbindung gebracht, so daß sich die Vorrichtung an jedem beliebigen Bunsenstativ befestigen läßt; dadurch ergibt sich die nicht zu unterschätzende Annehmlichkeit, daß der Beobachter die Muffe beliebig auf- und abwärts verschieben kann, bis der Flüssigkeitsspiegel mit dem Auge in eine wagerechte Linie fällt, also in jene Stellung, welche für Ablesungen am Aräometer als die allein richtige und maßgebende gilt. Diese kleine Neuerung wird von der Firma Joh. Greiner in München hergestellt.

*Ein neues Aräopyknometer* nach P. N. Raikow besteht aus 2 Teilen: aus dem Senk- und Reservoirkörper und der Spindel. Der Senkkörper besteht aus drei Abteilungen: die unterste ist wie bei dem gewöhnlichen Aräometer mit der nötigen Menge Beschwerungsmaterial (Schrot oder Quecksilber) gefüllt; die zweite Abteilung ist leer, und die dritte stellt eine Eprouvette dar, welche zur Aufnahme der Flüssigkeit dient, deren spezifisches Gewicht ermittelt werden soll. Das obere Ende der Eprouvette bildet den Hals des Senkkörpers. Die Spindel besteht aus der Röhre in deren Mitte ein dünnes Röhrchen mit einem Durchmesser von etwa 1 mm hindurchgeht. Die Röhren sind mit ihren beiden Enden zusammengeschmolzen. Das obere Ende der Röhren ist zu einem kleinen Trichter von etwa 0,5 ccm Inhalt erweitert, während ihr unteres Ende als Stöpsel zu dem Senkkörper dient. Damit die Spindel möglichst fest im Halse des Senkkörpers sitzt, haben der Hals und der Stöpsel nur schwach konische Form, ihre Berührungsflächen sind fein geschliffen und etwa 15 mm lang. Das untere Ende der Kapillare ist flach konisch ausgebreitet, so daß, wenn die Eprouvette mit Flüssigkeit gefüllt ist und darauf mit dem Stopfen verschlossen wird, kein Bläschen Luft unter dem Stopfen zurückbleibt. Die Skala des Aräopyknometers ist wie bei den gewöhnlichen Aräometer in der Röhre eingeschlossen[3]).

*Neuer Titrierapparat* nach L. Hoeglauer, Hofapotheker in München (D. R.-G.-M. Nr. 180238). Diese Neukonstruktion einer Zu- und Rücklaufbürette gewährt den Vorteil, daß der Titer der Normallösung monatelang absolut konstant bleibt. Der geringen Raum beanspruchende Apparat ist leicht transportabel und gestattet ein sehr bequemes und sicheres Arbeiten. Jede die beständige Wirksamkeit und Vollwertigkeit der Normallösung ungünstig beeinflussende Berührung mit zersetzenden bezw. zersetzbaren Stoffen ist ausgeschlossen oder wenigstens auf ein kaum in Betracht kommendes Minimum reduziert. Der Apparat besteht aus einer doppelhalsigen, luftdicht verschließbaren, mit der Normallösung nicht gänzlich gefüllten Glasflasche, welche durch eine mittelst Drehhahn verschließbare Rohrleitung in innerer Verbindung mit einer Bürette steht. Deren oberes Ende ist ebenfalls durch eine Rohrleitung, in welche eine Sicherheitsvorrichtung eingeschaltet werden kann, mit einem zweifach eingeschnürten Glaszylinder leitend verbunden, an welchem andererseits ein durch Druckventil verschlossenes Saugrohr angeschlossen ist. Die Verbindungen zwischen den Leitungen mit der Bürette werden durch kurze Stücke eines dicken Gummischlauches gesichert. Die durch den letzteren verbundenen Glasteile sind

1) Pharm. Ztg. 1902, 626, Abbldg. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, Nr. 43; Pharm. Ztg. 1902, 898, Abbldg.
3) Chem.-Ztg. 1902, 704; Pharm. Ztg. 1902, 628, Abbldg.

dicht an einander gelegt, so daß das Gummi selbst mit der durchströmenden Flüssigkeit kaum in Berührung kommen kann[1]).

*Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten;* von Kreitling[2]). Verf. hat seine Versuche über die Benutzung von Erdmannschen Schwimmern bei Büretten auch auf die sogenannten Kugelschwimmer ausgedehnt. Das Gesamtergebnis der Abhandlungen über die Erdmannschen Schwimmer, daß für Ablesungen von Büretten Schwimmer besser nicht zu verwenden sind, muß nach seinen Versuchen auch auf die Kugelschwimmer ausgedehnt werden. Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten erscheint überhaupt nicht ratsam. Verf. betont nochmals, daß die einfachste Methode, die Einstellung des tiefsten Punktes des Meniskus auf die Marken unter Benutzung geeigneter Blenden die beste ist. Diese Art der Einstellung hat sich bei der Prüfung von vielen Tausenden von chemischen Meßgeräten noch stets am besten bewährt und dürfte sich infolgedessen auch in der Praxis stets bewähren, wo es sich um die Abmessung durchsichtiger Flüssigkeiten mittelst Büretten handelt.

Eine *Filtrierpipette*, die es ermöglicht, auch trübe Flüssigkeiten abzupipettieren, hat F. Kryz[3]) beschrieben.

Ein einfacher *Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten* wurde von A. Striebel[4]) beschrieben.

Eine *Abfüllbürette für sterile Flüssigkeiten* wurde von Epstein[5]) konstruiert. Dieselbe ist von der Firma Peters & Rost in Berlin zu beziehen.

*Die Prüfung der Thermometer* behandelt ein Aufsatz von A. Kühn[6]). Die Prüfung der Quecksilberfüllung geschieht in der Weise, daß man das Quecksilbergefäß an einer Spirituslampe oder einem Bunsenbrenner so lange langsam erhitzt, bis der Quecksilberfaden in der Kapillare bis zum Ende der Teilung gelangt ist. Zur Sicherung gegen Springen des Glases schiebt man das Quecksilbergefäß in ein Probierglas. Mit dieser Sicherung kann man direkt in die Flamme gehen, und ein gut gearbeitetes und gekühltes Instrument muß diese Erhitzung unbedingt aushalten. In wagerechter Lage beobachte man mehrere Male ein möglichst ruhiges Ansteigen des Fadens. Reißt das Quecksilber bei hochgradigen Thermometern von 0—360 oder 0—550° C. mit plötzlichem Ruck über 280° C. oder später innerhalb der Teilung auseinander, was sich auch sofort durch eine Blase im Gefäß bemerkbar macht, so ist dies ein für höhere Temperaturen total unbrauchbares Instrument, bei welchem die Stickstofffüllung fehlt. Zeigt sich nach einer solchen Erhitzung an den inneren Gefäßwänden oder in der Kapillare ein bläulichgrauer Niederschlag oder kleine Bläschen, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß zur Füllung unreines Quecksilber verwendet oder die Füllung selbst mit Unkenntnis ausgeführt worden ist. Beim Zurückgehen des Quecksilberfadens achte man genau darauf, ob in der Kapillare kleine Quecksilberteilchen hängen bleiben, was hauptsächlich bei mangelhafter Stickstofffüllung vorkommt. Die Prüfung der Teilung, sowie der richtigen Justierung kann sich für den Laien nur auf Nachsehen der Fundamentalpunkte 0 und 100° C. erstrecken. Jede weitere Kontrole erfordert entweder große Übung, wie z. B. Kalibrieren, oder komplizierte und teuere Apparate zum Vergleichen mit amtlich geprüften Instrumenten, sowie zum Teil auch sehr teuere Flüssigkeiten für konstante hohe Siedepunkte. Der Nullpunkt wird nachgesehen, indem man das Thermometer so tief in fein geschabtes reines Eis bettet, daß gerade der Nullstrich mit der Oberfläche des Eises abschneidet. Die Gefäße hierzu sind doppelwandig mit unten konisch verlaufender Abflußvorrichtung für das Eiswasser. Durch das öftere Nachsehen des Nullpunktes, hauptsächlich nach längeren Er-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 898, Abbldg. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 4.
3) Österr. Chem.-Ztg. 1902, Nr. 17; Pharm. Ztg. 1902, 728, Abbldg.
4) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 61; Pharm. Ztg. 1902, 628, Abbldg.
5) Pharm. Ztg. 1902, 866, Abbldg.
6) Chem.-Ztg. 1902, 106; Pharm. Ztg. 1902, 201.

hitzungen, ist durch den Anstieg desselben leicht zu erkennen, ob das Thermometer genügend gealtert ist. Der Siedepunkt wird unter Zuhilfenahme eines guten Barometers in einer doppelwandigen Siederöhre bestimmt, indem man das Thermometer bis zum 100-Strich in den Dampf hängt, den Stand des Quecksilberfadens abliest und die Korrektion des jeweiligen Barometerstandes anbringt. Es würde z. B. bei einem Barometerstande von 750 mm ein genaues Thermometer nicht 100° C., sondern 99,63° C. zeigen. Fabrikthermometer und sogenannte Stockthermometer müssen bei der Bestellung die genaue Angabe enthalten, wie weit der Stock oder Stiel eingetaucht werden soll und zu welchem Zweck dieselben gebraucht werden. Man achte darauf, daß die Kapillare des Stockes eine möglichst enge Öffnung hat. Wird das Thermometer bei einer anderen Eintauchtiefe gebraucht, als es justiert ist, und ist die Kapillare des Stockes zu weit, so kommen unrichtige Angaben von 30—40° vor. Es ist bei diesen Thermometern auch nicht ratsam, Papierskalen über 100° C. hinaus zu wählen, da sich dieselben bei höherer Temperatur zu sehr verändern, braun werden oder ganz verkohlen.

*Thermometermischer.* Dieser von der Firma Gustav Müller in Ilmenau konstruierte Apparat dient zum schnellen Mischen von Flüssigkeiten, welche sich in hohen Zylindern befinden. Derselbe trägt einen weißbelegten Thermometerstab. Der Stiel ist seitlich gebogen, damit der Mischer im Mischzylinder verbleiben kann[1]).

*Thermometerrührer* nach Gattermann (D. R.-G.-M. Nr. 173447 von Gustav Müller in Ilmenau). Die Neuerung besteht darin, daß die Achse des gläsernen Rührers als Stabthermometer ausgeführt ist. Die Vorteile, welche man hierdurch hat, sind naheliegend. Man hat mit Benutzung dieses Rührers nicht nötig, ein besonderes Thermometer in die durchgerührte Flüssigkeit, deren Temperatur zu beobachten ist, einzuführen. Da der Rührstab ein unbelegtes Kapillarrohr ist, so kann man sogar mit einiger Übung während der Rotation den Stand des Thermometers beobachten, sonst genügt zur Ablesung eine kurze Unterbrechung der Bewegung. Die Teilung der Thermometer ist dauerhaft angebracht[2]).

*Energierührer mit polypenartigen Saugarmen.* D. R.-G.-M. Nr. 173447 von Gustav Müller in Ilmenau. Der neue Rührer weicht in seinem wirksamen Teile ganz erheblich von den bisher gebräuchlichen Formen ab. Die Rührachse endigt in einem glockenförmigen hohlen Teil, der unten 2, 3 oder mehr röhrenförmige, knieartig gebogene, unten offene Ansätze hat. Diese polypenartige Ansätze, welche an der äußeren Seite der knieartigen Biegung mit Löchern versehen sind, kommunizieren mit dem Inneren der Glocke. Sie treten mit ihrem unteren Ende nahe aneinander und kehren die Saugöffnungen einander zu. Der obere bauchige Teil hat unten die Öffnung und am oberen gewölbten Teil noch drei Löcher. Die Wirkung des am Schnurlauf bewegten Rührers ist eine sehr bedeutende, so daß er im Durchrühren der Masse die Flügel- und andere Rührer ganz erheblich übertrifft, was durch zahlreiche Versuche festgestellt ist. Die polypenartigen Arme wirken unten saugend und an ihrem Kniepunkt schleudernd. Der Rührer agitiert die Flüssigkeiten energisch bei sehr wenig Kraftverbrauch und schon bei geringer Umdrehungsgeschwindigkeit[3]).

*Neues Standgefäß für dicke oder ölige Flüssigkeiten.* Für fette Öle, Linimente, Säfte, Glyzerin und andere ähnliche Flüssigkeiten, auch für konzentrierte Schwefelsäure, dürften sich Standgefäße eignen, wie sie der Firma Nicko & Tittelhof in Deensen in Braunschweig unter Nr. 177635 gesetzlich geschützt sind. Da die nach dem Gebrauche im Flaschenhalse sich noch befindenden Flüssigkeitsmengen mittelst des Rillensystems gesammelt und nach unten in das Standgefäß zurückgeführt werden, wobei auch die vorhandene Luft entweichen kann, verhüten die geschützten Stopfen dieser Gefäße das lästige Überlaufen, sowie Beschmutzen der Stand-

1) Pharm. Ztg. 1902, 559, Abbldg. 2) ebenda. 3) ebenda.

gläser. Wird nach dem Gebrauch des Standgefäßes der Stopfen ein wenig gedreht, so daß die Rillen nicht mehr mit den Kanälen im Flaschenhalse übereinander zu liegen kommen, so ist das Gefäß wieder luftdicht geschlossen und entspricht allen Vorschriften[1]).

*Sicherheitsverschluß für leichtflüchtige und feuergefährliche Stoffe.* Nach einer Mitteilung der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin-Treptow versieht dieselbe ihre Benzol-Lagergefäße mit einer Sicherheitsvorrichtung, die allgemeiner Beachtung zu empfehlen ist. Das Reservoir ist mittelst einer Rohrleitung mit einem Gefäß verbunden, welches durch eine Scheidewand in zwei Kammern geteilt ist; letztere werden durch eine Sperrflüssigkeit, z. B. Glyzerin, abgeschlossen. Die eine Kammer des Gefäßes steht mit dem Reservoir in Verbindung, die andere durch ein Rohr und eine Haube mit der atmosphärischen Luft. Die Haube ist mit dünnen Rundeisenstäben möglichst gefüllt, um ein Zurückschlagen der etwa herausbrennenden Benzoldämpfe zu verhindern[2]).

*Aufbewahrungsgefäße für Spiritus, Benzin u. s. w mit Ablesevorrichtung* wurden von Heinr. Remmers[3]) beschrieben.

*Verschluß für Sterilisiergefäße* nach Delon[4]). Eine Gummikappe trägt in ihrer Höhlung eine Glaskugel, verengt sich dann ein wenig, damit auch in aufgeblasenem Zustande die Kugel nicht herausfallen kann. Diese Kappe wird über den Hals der Flasche gezogen. Beim Erhitzen entweicht der Dampf oder die Luft durch einige in der Rundung der Kappe angebrachte sehr kleine Löcher, die aber nur zu erreichen sind, wenn der Druck so hoch ist, daß der Dampf oder die Luft genügend Spannung haben, um sich zwischen dem Kautschuk und der Kugel durchzudrängen. Läßt der Druck nach, so drückt sich nicht nur der Kautschuk fest an die Kugel, sondern letztere wird durch den äußeren Luftdruck selbst fest auf den Flaschenhals aufgedrückt. Dabei bildet die Gummikappe eine Falte, so daß ein vollkommen hermetischer Verschluß erzielt wird.

*Keim- und wasserdichter Verschluß für Flaschen;* nach H. Schottmüller[5]). Die Aufbewahrung steriler Flüssigkeiten u. dergl. dürfte durch diesen Verschluß sehr gefördert bezw. erleichtert werden. Der Glasstopfen wird wie ein Zapfen in eine kleine Glasglocke eingeschmolzen. Wird nun der Stopfen in die Flaschenöffnung eingesetzt, so umgibt die Glasglocke wie ein Mantel den Flaschenhals, und zwar wird die Höhe der Glocke so bemessen, daß sie fast bis zur Basis des Flaschenhalses reicht. Wird nun um den Flaschenhals Watte in mehreren Lagen gewickelt, und zwar in solcher Dicke, daß beim Aufsetzen der Glocke die Innenseite derselben auch von der Watte innig berührt wird, so ist auf diese Weise ein keimdichter Verschluß gewährleistet. Zweckmäßig schien es noch, die Flasche mit einem doppelten Rande versehen zu lassen, damit beim Ausgießen der Flüssigkeit der Wattering nicht benetzt wird. Ferner soll die Glocke den Stopfen überragen, damit sie auch hingesetzt werden kann, ohne daß der Stopfen die Unterlage berührt und mit Keimen in Berührung kommt.

Ein neuer *Dampf- und Destillierapparat mit Gasheizung* wurde von der Firma Gg. Ib. Mürrle[6]) in Pforzheim konstruiert.

*Sterilisierapparat für Verbandstoffe* nach R. Klien. Dieser Apparat wurde von J. Weigl[7]) auf seine Brauchbarkeit geprüft und als sehr praktisch und handlich empfohlen. Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Wasserbehälter, dessen Decke einen runden Ausschnitt hat, und aus einem Mantel von der Form zweier, auf den entgegengesetzten Seiten geschlossener, ineinander greifender Zylinder. In den runden Ausschnitt kann eine große

1) Pharm. Ztg. 1902, 987, Abbldg. 2) Chem. Industr. 1902, Nr. 20; Pharm. Ztg. 1902, 899, Abbldg. 3) Pharm. Ztg. 1902, 230, Abbldg.
4) Rép. de Pharm. 1902, Nr. 10; Pharm. Ztg. 1902, 967, Abbldg.
5) Centralbl. f. Bakt. 1901, Nr. 23; Pharm. Ztg. 1902, 23, Abbldg.
6) Pharm. Ztg. 1902, 203, Abbldg.
7) Münch. med. Wschr. 1902, Nr. 8; Pharm. Ztg. 1902, 200.

Schimmelbuschbüchse oder ein deckelartiger Einsatz, welcher drei kleine Schimmelbuschbüchsen trägt, eingefügt werden. Der Apparat dient nach der Intention des Erfinders einem zweifachen Zwecke: einmal der Sterilisation der in den Schimmelbuschbüchsen eingelegten Verbandmaterialien durch strömenden Dampf, zweitens der Austrocknung der feucht gewordenen Materialien, wodurch der Nachteil, feuchte Verbandstoffe verwenden zu müssen, aufgehoben wird. Der Apparat wird von der Firma Otto Reinig in München geliefert.

Einen *Thermostaten*, der zugleich als *Trocken- und Dampfsterilisator* verwendet werden kann, beschrieb Conrad Stich[1]). Der Apparat kann von jedem Klempner leicht hergestellt werden und dürfte sich für den Apothekenbetrieb als sehr praktisch erweisen.

*Neue Filterpresse.* Die Vorteile der neuen Filterpresse sind folgende: Die Bedienung der Presse ist sehr leicht. Der Apparat ist leicht sauber zu halten, weil alle Teile aus Porzellan gefertigt sind, die Handhabung und Herrichtung ist außerordentlich einfach. Die Presse ist aus Porzellan gefertigt und besteht aus zwei perforierten geriffelten Porzellanplatten, welche trichterartig ausgebildet sind, sowie aus der Filterkammer. Diese Filterkammer, in die sich das zu filtrierende Material ergießt, wird gebildet durch einen vierkantigen Porzellanring, welcher durch die Zuführungsöffnung durchbrochen ist. Um den Apparat gebrauchsfähig zu machen, legte man eine der Platten auf den Vierfuß, auf den Rand dieser Platte eine Gummischeibe, über diese eine Scheibe Filtertuch, über dieses wieder die Filterkammer, auf den oberen Rand der Filterkammer eine Scheibe Filtertuch, über dieses einen Gummiring und auf den Gummiring die zweite Platte. Danach werden die Klemmschrauben angelegt. Die Presse wird sodann umgedreht, sodaß die Filterkammer senkrecht steht und wird mittelst eines Gummischlauches mit einem ca. $1^1/_2$ m langen, an einem Stativ befestigten Glasrohr verbunden. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird durch das Glasrohr der Filterkammer zugeführt. Der Niederschlag sammelt sich in der Filterkammer, die Lauge fließt links und rechts durch die Öffnungen der Platten ab und kann mittelst Gummischlauches in Bechergläsern aufgefangen werden. Durch Einschalten eines kühlerartigen Anwärmers kann die zu filtrierende Flüssigkeit, sowie die Waschflüssigkeit ständig heiß erhalten werden. Andererseits kann das Filter unbeschadet in einen Kasten mit Kältemischung eingebaut und durch dessen Boden das Filtrat abgeleitet werden. Beim Betriebe dieser Presse steht das Stativ mit dem Füllrohr auf dem Tisch, während die Presse selbst zu ebener Erde aufgestellt wird. Wenn die Filterkammer gefüllt ist, kann der Auswaschungsprozeß beginnen. Zu diesem Zwecke gibt man der Presse eine wagerechte Lage. Die Öffnung der Filterkammer wird fest verschlossen und durch die Öffnung der oberen Platte Wasser geleitet. Dasselbe durchdringt gleichmäßig den in der Filterkammer angesammelten Niederschlag, strömt durch die Öffnung der unteren Platte aus und kann sofort direkt abgeleitet werden. Selbstverständlich kann diese Presse auch mit Vacuum behandelt werden. Ersetzt man die Filter-Leinewand durch Asbestgewebe, so kann man konzentrierte Säuren verarbeiten. Die Presse wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., angefertigt.

Eine *Kombination einer Filterpresse mit der Tinkturenpresse* wurde von J. Bongartz[2]) beschrieben. Die sehr zweckmäßige Einrichtung gestattet die Verwendung der Presse, sowohl zum Filtrieren großer Mengen von Flüssigkeiten als auch zum Auswaschen von Niederschlägen, z. B. Eisenhydroxyd etc. Die Presse wird von der Firma Duchscher & Co. in Wecker (Luxemburg) angefertigt.

Ein *neuer Mörser*, welcher sowohl zum Pulvern von Drogen und Salben verwendet werden kann, ist von der Wm. Freck & Co., Chicago konstruiert worden. Für größere Betriebe kann der Mörser auch mit

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 676, Abbldg. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 90, Abbldg.

mechanischem Antrieb versehen werden. Der Mörser ist von der Firma Leopold Enoch in Hamburg zu beziehen[1]).

Eine praktische, einfache *Vorrichtung zum Festhalten von Mörsern und Schalen* in jeder Größe wird von der Firma F. J. Müller, Saalhausen in Westfalen in den Handel gebracht[2]).

*Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine* nach C. Kippenberger. Dieser neue Apparat dient verschiedenen Zwecken: a. zum Mischen und Ausschütteln spezifisch verschieden schwerer Flüssigkeiten und zum Mischen wie zum Extrahieren von trocknen, gepulverten Substanzen; b. zur Trennung spezifisch verschieden schwerer Flüssigkeiten, auch solcher, die sich in einem emulsionsartigen Zustande befinden, und c. zum gleichmäßigen Schütteln und Bewegen von Flüssigkeitsschichten[3]).

Eine *Eismühle zum Zerkleinern von Eis* (für Kältemischung etc.) hat E. Schwalbe[4]) konstruiert. Der Apparat ist von der Firma Max Kähler u. Martini, Berlin W., zu beziehen.

Eine neue *Senf- und Gewürzmühle* haben die Draiswerke in Mannheim konstruiert[5]).

Einen *einfachen Tubenfüll-Apparat* zum Füllen von Arzneituben in kleinen Mengen, z. B. in der Rezeptur und im Handverkauf, hat W. A. Dawson[6]) konstruiert. Derselbe besteht aus einer biegsamen Blechplatte, auf welche die zu füllende weiche Salbe mit dem Spatel aufgestrichen wird und einem passenden Schieber. Man steckt dann die entsprechend zusammengerollte Blechplatte in die Tube und schiebt mit dem Schieber die Salbenmasse hinein. Darauf wird der Blechstreifen unter dem Schieber hinweg aus der Tube herausgezogen und letztere in bekannter Weise geschlossen.

*Doppelt wirkende Tablettenpresse für den Rezeptiertisch* (D. R.-G.-M. 176494). Diese Tablettenpresse soll namentlich zur Herstellung seltener Tabletten dienen und hat nicht den Zweck, mit Tablettenmaschinen zur fabrikationsweisen Herstellung von Tabletten in Konkurrenz zu treten. Es können damit auf der einen Seite Tabletten zu 9 mm und auf der anderen Seite Tabletten zu 14 mm Durchmesser hergestellt werden. Die Handhabung der Presse ist sehr einfach: Der als Oberstempel dienende Verschluß wird links drehend gelockert und abgenommen (der große Verschluß dient zu 14 mm-, der kleine zu 9 mm-Tabletten); hierauf wird der Unterstempel in seine tiefste Stellung gebracht, einer der beiden beigegebenen Trichter aufgesetzt, das vorher abgewogene oder abgemessene Pulver eingefüllt, der Trichter wieder entfernt, der Verschluß aufgesetzt und durch Rechtsdrehen geschlossen. Nunmehr wird durch kräftiges Drehen des Handgriffes in der Richtung des nach dem oberen Verschluß zeigenden Pfeiles der Unterstempel gehoben, wodurch das Pulver die Tablettenform erhält. Der Verschluß wird geöffnet und die Tablette liegt zum Wegnehmen fertig auf dem Unterstempel. Die Presse ist nach diesen wenigen Handgriffen zum weiteren Gebrauch fertig. Wird die andere Größe der Tabletten verlangt, so wird der bisher als Fuß dienende Verschluß nach oben genommen und ebenso wie obenstehend verfahren. Diese Tablettenpresse fertigt Hugo Keyl, Mechaniker in Dresden I an[7]).

*Eine automatische Vorrichtung zum Abteilen von Pulvern*, welche die üblichen Meßlöffel u. dergl. ersetzen und schnelles und sicheres Arbeiten (wenigstens für Handverkaufszwecke) gewährleisten soll, ist von J. M. Weills[8]) konstruiert worden. Dieselbe besteht aus zwei in einander passenden Teilen, einem außen mit Teilstrichen sowie mit glatt polierter

1) Pharm. Ztg. 1902, 1020, Abbldg. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 835, Abbldg.
3) Pharm. Ztg. 1902, Abbldg.
4) Chem.-Ztg. 1902, 161; Pharm. Ztg. 1902, 202, Abbldg.
5) Pharm. Ztg. 1902, 92, Abbldg. 6) Amer. Drugg.; Pharm. Ztg. 1902, 560, Abbldg. 7) Pharm. Ztg. 1902, 899, Abbldg.
8) Amer. Journ. of Pharm. 1902, Nr. 9; Pharm. Ztg. 1902, 899, Abbldg.

kantiger Rinne versehenen Hartholzklotz, dessen Rinne links durch einen Metallstreifen zu verschließen ist, und einem an der Außenseite in gleicher Weise graduierten, darauf passenden Deckel, der in den Graduierungen entsprechenden Abständen dreieckige Querwände trägt, die genau in die Rinne des unteren Klotzes passen. Zum Gebrauch des Apparates wird durch die Klappe links die Rinne des unteren Teiles abgeschlossen. Will man nun beispielsweise eine bestimmte Menge Pulver in 15 Teile teilen, so schiebt man den Deckel bis 15 nach links, verteilt das Pulver gut in dem nun freigelegten Teil der Rinne und schließt den Deckel wieder. Schiebt man ihn nun Strich für Strich nach rechts, so wird durch die einzelnen Zwischenwände ein Pulver nach dem anderen in die vorgehaltenen Beutel oder Kapseln entleert.

---

*Die internationale Atomgewichts-Kommission* hat eine neue Tabelle der Atomgewichte zusammengestellt, in welcher beide jetzt gebräuchliche Normen vertreten sind. Sie stimmt in den meisten Einzelheiten mit der durch die Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Beginn des Jahres 1902 veröffentlichten, überein. Einige Änderungen jedoch, die kurz begründet werden, sind notwendig geworden [1]).

1903.

Internationale Atomgewichte.

| | | O = 16 | H = 1 | | | O = 16 | H = 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium | Al | 27,1 | 26,9 | Jod | J | 126,85 | 125,9 |
| Antimon | Sb | 120,2 | 119,3 | Kalium | K | 39,15 | 38,86 |
| Argon | A | 39,9 | 39,6 | Kobalt | Co | 59,0 | 58,56 |
| Arsen | As | 75,0 | 74,4 | Kohlenstoff | C | 12,0 | 11,91 |
| Baryum | Ba | 137,4 | 136,4 | Krypton | Kr | 81,8 | 81,2 |
| Beryllium | Be | 9,1 | 9,03 | Kupfer | Cu | 63,6 | 63,1 |
| Blei | Pb | 206,9 | 205,35 | Lanthan | La | 138,9 | 137,9 |
| Bor | B | 11 | 10,9 | Lithium | Li | 7,03 | 6,98 |
| Brom | Br | 79,96 | 79,36 | Magnesium | Mg | 24,36 | 24,18 |
| Cadminm | Cd | 112,4 | 111,6 | Mangan | Mn | 55,0 | 54,6 |
| Caesium | Cs | 133 | 132 | Molybdän | Mo | 96,0 | 95,3 |
| Calcium | Ca | 40,1 | 39,8 | Natrium | Na | 23,05 | 22,88 |
| Cerium | Ce | 140 | 139 | Neodym | Nd | 143,6 | 142,5 |
| Chlor | Cl | 35,45 | 35,18 | Neon | Ne | 20 | 19,9 |
| Chrom | Cr | 52,1 | 51,7 | Nickel | Ni | 58,7 | 58,3 |
| Eisen | Fe | 55,9 | 55,5 | Niobium | Nb | 94 | 93,3 |
| Erbium | Er | 166 | 164,8 | Osmium | Os | 191 | 189,6 |
| Fluor | F | 19 | 18,9 | Palladium | Pd | 106,5 | 105,7 |
| Gadolinium | Gd | 156 | 155 | Phosphor | P | 31,0 | 30,77 |
| Gallium | Ga | 70 | 69,5 | Platin | Pt | 194,8 | 193,3 |
| Germanium | Ge | 72,5 | 71,9 | Praseodym | Pr | 140,5 | 139,4 |
| Gold | Au | 197,2 | 195,7 | Quecksilber | Hg | 200,0 | 198,5 |
| Helium | He | 4 | 4 | Radium | Ra | 225 | 223,3 |
| Indium | In | 114 | 113,1 | Rhodium | Rh | 103,0 | 102,2 |
| Iridium | Ir | 193,0 | 191,5 | Rubidium | Rb | 85,4 | 84,8 |

1) Ztschr. f. ang. Chem. 1902, 1305.

| | | O = 16 | H = 1 |
|---|---|---|---|
| Ruthenium | Ru | 101,7 | 100,9 |
| Samarium | Sa | 150 | 148,9 |
| Sauerstoff | O | 16,0 | 15,88 |
| Scandium | Sc | 44,1 | 43,8 |
| Schwefel | S | 32,06 | 31,83 |
| Selen | Se | 79,2 | 78,6 |
| Silber | Ag | 107,93 | 107,12 |
| Silicium | Si | 28,4 | 28,2 |
| Stickstoff | N | 14,04 | 13,93 |
| Strontium | Sr | 87,6 | 86,94 |
| Tantal | Ta | 183 | 181 6 |
| Tellur | Te | 127,6 | 126,6 |
| Terbium | Tb | 160 | 158 8 |
| Thallium | Tl | 204,1 | 202,6 |
| Thorium | Th | 232,5 | 230,8 |
| Thulium | Tu | 171 | 169,7 |
| Titan | Ti | 48,1 | 47,7 |
| Uran | U | 238,5 | 236,7 |
| Vanadin | V | 51,2 | 50,8 |
| Wasserstoff | H | 1,008 | 1,0 |
| Wismut | Bi | 208,5 | 206,9 |
| Wolfram | W | 184,0 | 182,6 |
| Xenon | X | 128 | 127 |
| Ytterbium | Yb | 173,0 | 171,7 |
| Yttrium | Y | 89,0 | 88,3 |
| Zink | Zn | 65,4 | 64,9 |
| Zinn | Sn | 119,0 | 118,1 |
| Zirkonium | Zr | 90,6 | 89,9 |

*Kurze Einführung in die Ionentheorie;* von Prescher[1]).

*Die Ionenlehre in ihrer Beziehung zur Pharmakodynamik;* von Carl Scherk[2]).

*Über die Hydratbildungen in wässrigen Lösungen;* von O. Schmatolla[3]).

*Die Einstellung der spezifischen Gewichte ohne Gehaltstabellen;* von O. Schmatolla[4]).

*Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen;* von Paul Hasse[5]).

*Die Reinigung von Gasen,* die unter Anwendung flüchtiger Säuren dargestellt werden, ist bei Anwendung von Waschflaschen nie ganz vollständig. Eine auf diese Weise gereinigte, aus Marmor- und Salzsäure entwickelte Kohlensäure enthält stets Spuren von Chlorwasserstoff. Nach Visser[6]) gelingt die Reinigung leicht und vollständig, wenn man statt der Waschflaschen ein Wattefilter verwendet, welches zum Teil mit einer entsprechenden Verbindung — hier mit Sodalösung — imprägniert ist. Verf. benutzte ein Glasrohr von 13 cm Länge und 26 mm Durchmesser, das eine 8 cm lange, mit kalt gesättigter Sodalösung getränkte und wieder getrocknete Watteschicht und eine Schicht reine Watte enthielt. Mit diesem Rohre stand eine zweite engere Glasröhre in Verbindung, die mit ziemlich feßt gepreßter, angefeuchteter Glaswolle gefüllt war. Bei den Versuchen des Verf. konnte, selbst nachdem 67 l Kohlensäure, entsprechend dem Verbrauche von 1 l Salzsäure, durch das Absorptionsrohr hindurchgegangen waren, beim Auswaschen der Glaswolle keine Chlorreaktion erhalten werden, während beim Ersatz des Wattefilters durch Waschflaschen, die mit Wasser und Natriumkarbonatlösung gefüllt waren, in der Glaswolle bereits nach viel geringerem Gebrauche deutliche Chlorreaktion erhalten wurde.

1) Apoth.-Ztg. 1902, 728. 2) ebenda, 628. 3) ebenda, 490.
4) ebenda, 445. 5) ebenda, 521, 573.
6) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 17.

L. Vanino[1]) hat gefunden, daß *Baryumsulfat als Reagenz auf kolloïdale Metalllösungen* dienen kann. Bekanntlich haben verschiedene Stoffe, wie Tonerde, Eisenhydroxyd, Holzkohle u. s. w. die Fähigkeit, in Wasser suspendierte oder gelöste Körper demselben zu entziehen und auf sich niederzuschlagen. Ein Reagenz, welches nur auf Suspensionen und nicht auf wirkliche Lösungen wirkt, ist der Schwerspat. Hiermit läßt sich sofort erweisen, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einem gelösten Körper oder von einem darin nur feinst verteilten (suspendierten) herrührt. Versetzt man z. B. Lösungen von Fuchsin oder Gentianin mit Schwerspat, so behalten sie ihre Farbe, schüttelt man dagegen eine nach Zsigmondy dargestellte kolloïdale Goldlösung mit Schwerspat, so wird die intensiv rubinrote Flüssigkeit farblos, und das Filtrat zeigt keine Goldreaktion mehr. Auch andere kolloïdale Lösungen, wie von Silber und Schwefelarsen, zeigten dasselbe Verhalten.

Einen *systematischen Gang zur Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe mittelst Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen* haben E. Knoevenagel und E. Ebler[2]) ausgearbeitet.

*Über die Reinigung von chemischen Meßgeräten und Glasgeräten überhaupt.* Seitens einiger Interessenten sind geeichte chemische Meßgräte beanstandet worden, weil diese Geräte bei einer Nachprüfung sich als über den zulässigen Betrag unrichtig, und zwar als zu groß herausgestellt haben. Die hierüber angestellten Erhebungen haben zu dem Ergebnisse geführt, daß die Geräte nach erfolgter Eichung durch die Verfertiger oder Händler einer erneuten Reinigung, und zwar mittelst verdünnter Flußsäure unterzogen worden sind. Ein derartiges Verfahren muß als unsachgemäß bezeichnet werden, weil das genannte Reinigungsmittel Glas auflöst und dadurch eine mitunter wesentliche Vergrößerung des Raumgehaltes herbeiführt. Sind die Geräte beim Lagern derart unrein geworden, daß die Abgabe bedenklich erscheint, so hat die Reinigung ausschließlich mit mechanischen Mitteln zu erfolgen. Hierzu gehört Ausschütteln mit Seifenwasser und zerkleinertem Fließpapier bei Kolben und größeren Meßgläsern, Ausbürsten mittelst starkhaariger Bürsten und Seife bei Büretten und kleineren Meßgläsern und schließlich Ausspülen mit konzentriertem heißen Seifenwasser bei Vollpipetten und Meßpipetten. Jede Zuhilfenahme von stark wirkenden Chemikalien, Säuren, Laugen etc., namentlich aber von mehr oder weniger verdünnter Flußsäure zum Zwecke der Reinigung nach erfolgter Eichung ist dagegen unbedingt zu vermeiden. Gleiches gilt für die Reinigung anderer Geräte aus Glas, wie der gläsernen Eichkolben, der Alkoholometer und Aräometer, der Fehlergläser etc.[3]).

*Die Theorie der maßanalytischen Indikatoren* behandelte C. Glücksmann[4]) in einer Reihe von Aufsätzen, an deren Schluß

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 662. 2) ebenda, 3055.
3) Mitt. d. Kaiserl. Normal-Eichungs-Kommission 1902, 179.
4) Österr. Ztschr. f. Pharm. 1902, Nr. 29—34.

er glaubt die Behauptung aufstellen zu dürfen, daß die elektrolytische Dissociationstheorie keine Theorie der Indikatoren ist, nicht das ist, wofür sie sich ausgibt und nicht das hält und leisten kann, was sie versprochen habe. Gleichzeitig stellt er zur Erklärung der Farbenumschläge mit ihren Nebenerscheinungen die folgenden drei Thesen auf: „I.: Jeder wasserlösliche Stoff erteilt dem Wasser bei seiner Lösung (physikalische Lösung) seine charakteristische Farbe; II.: jede Farbenveränderung der Lösung ist als Folge einer stofflichen (chemischen) Änderung der gelösten Substanz anzusehen, und III.: der Zeitpunkt des Farbenwandels als des Eintrittes der chemischen Veränderung wird um so präziser angegeben sein, a. je unterschiedlicher die nacheinander entstehenden Farben, und b. je verschiedener der Intensitätsgrad der Farbe der Substanz und ihres Umwandlungsproduktes sein wird." Was wir daher zur Erklärung jeder Farbenveränderung, mithin auch zur Erklärung der durch die Gegenwart von Indikatoren bedingten Farbenwandlung in erster Linie benötigen, ist nach des Verf. Ansicht nichts anderes, als die genaue Kenntnis der Zusammensetzung jenes Stoffes, der die Farbe veranlaßt. Das ist nach Glücksmann die Theorie der Indikatoren. Von der physikalisch-chemischen Erklärung der verschiedenen Indikatorenwirkungen hält Verf. sehr wenig.

*Über Indikatoren;* von J. Meßner[1]). In einem Vortrage über Indikatoren empfiehlt M., sich nur auf die beiden Indikatoren Phenolphthaleïn und Methylorange einzuüben, weil diese für fast alle Fälle genügen. Nur für schwierigere alkalimetrische Titrationen ist Jodeosin nötig, wie z. B. für die Alkaloïdbestimmungen des Arzneibuches. Entgegen den Angaben der Literatur ließen sich auch die Chinabasen mit Jodeosin sehr gut titrieren, während Haematoxylin für diese Zwecke ein zu labiler Indikator sei. Besser noch sei der von Riegler beschriebene Guajakoldiazobenzolindikator. In allen Fällen, die es irgendwie möglich machen, müsse die Titration oder doch die Beendigung derselben nicht in der Hitze, sondern erst nach dem Abkühlen der betr. Flüssigkeit ausgeführt werden.

Zum *Einstellen von Normalsalzsäure* empfiehlt O. Schmatolla[2]) *reines Calciumkarbonat* unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

*Die Herstellung der hundertstel-Normallösungen und der halbnormal alkoholischen Kalilauge;* von Otto Schmatolla[3]).

*Normallösungen von Kaliumbikarbonat.* Kaliumbikarbonat empfiehlt G. Freyß[4]) zur Anfertigung von Normallösungen in der Maßanalyse. Infolge seiner Schwerlöslichkeit und seiner großen Krystallisationsfähigkeit läßt sich dasselbe leicht rein darstellen. Man wählt zweckmäßig die kleinsten Krystalle und trocknet sie über Schwefelsäure im Kohlensäurestrom. Derartige Normallösungen halten sich in verschlossenen Flaschen monatelang.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 142. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 601.
3) Pharm. Ztg. 1902, 25. 4) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 247.

*Zur Aufbewahrung der* $^1/_{10}$*-Jodlösung* des D. A.-B. IV empfiehlt Schmatolla[1]) folgendes Verfahren: Nach jedesmaligem Gebrauch der Lösung trocknet man den möglichst gut schließenden Glasstöpsel der Flasche vollkommen ab, desgleichen die Innenwandungen des Flaschenhalses, reibt sie mit sehr wenig Paraffinsalbe ein und verschließt unter mäßigem Eindrehen des Stöpsels. Darauf tektiert man mit Pergament- und einer Unterlage von Guttaperchapapier. Die Flasche wird nun behutsam, ohne sie zu schütteln, auf ihren Standplatz gestellt, so daß auch im Innern der Flasche der Stöpsel trocken bleibt. Die Flasche ist zu diesem Zwecke nicht zu voll zu füllen. Sollte sie beim Tektieren oder während der Aufbewahrung geschüttelt worden sein, so erneuert man besser den Verschluß in der angegebenen Weise. Das Entweichen selbst ganz geringer Mengen Jod verrät sich immer an Jodflecken in der Tektur. Zu erwähnen wäre noch, daß es weniger darauf ankommt, diese Normallösung vor Licht, als vielmehr vor Wärme zu schützen; man bewahrt sie nötigenfalls im Keller auf. Zum Einstellen der Jodlösung und Thiosulfatlösung empfiehlt Schmatolla das Kaliumdichromat, dessen Lösungen bekanntlich fast unbegrenzt haltbar sind und deshalb in analytischen Laboratorien wohl schon allgemein als Urmaß für die Jodometrie dienen.

*Einstellung des Titers einer Hyposulfitlösung;* von Perrin[2]). Verf. schlägt vor, die keineswegs angenehme Einstellung der Hyposulfitlösung durch freies Jod dadurch zu umgehen, daß man, von einer Normal-Schwefelsäure ausgehend, das von dieser gemäß der Gleichung: $5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O = 6J$ in Freiheit gesetzte Jod mißt. 49 Teile $H_2SO_4$ entsprechen 127 Teilen Jod. Man löst z. B. in einer 200 ccm-Glasstöpselflasche ca. 2 g KJ in 50 ccm Wasser, setzt eine Messerspitze voll Kaliumjodat und darauf genau 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-$H_2SO_4$ hinzu und titriert das freigewordene Jod nach einigen Augenblicken mittelst der einzustellenden Hyposulfitlösung. Die einzige, aber auch wesentliche Vorbedingung ist die absolute Neutralität der Jodkalium- und Hyposulfitlösung.

*Die Kritik des Deutschen Arzneibuches IV;* von Willy Wobbe[3]).

Der *Nachtrag zur Pharmacopoea norvegica;* von G. Frerichs[4]). Verf. bringt eine kurze Besprechung der Änderungen und der neu aufgenommenen Artikel des Nachtrages.

*Neuere Erfahrungen über Tropfengewichte;* von Friedr. Eschbaum[5]).

---

1) Apoth.-Ztg. 1902, 248. 2) Monit. scient. (4), 15, I, 244.
3) Apoth.-Ztg. 1902, 149, 157, 182. 4) ebenda, 186.
5) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 38.

# B. Spezieller Teil.

## a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

### Wasserstoff und Sauerstoff.

Neue Beobachtungen über die Darstellung und Eigenschaften des *festen Wasserstoffs* wurden von Dewar[1]) mitgeteilt. Taucht man ein mit flüssigem Wasserstoff gefülltes Vakuumglas in ein größeres, flüssige Luft enthaltendes Gefäß ein und evakuirt, so beginnt bei einem Druck von 50 mm der Wasserstoff zu einer schaumähnlichen Masse zu gefrieren. Die größte Dichte des flüssigen Wasserstoffs beträgt 0,086, während dieselbe beim Siedepunkt 0,07 beträgt. Der feste H schmilzt, wenn der Druck des gesättigten Dampfes 55 mm erreicht, sein Schmelzpunkt liegt bei einer absoluten Temperatur von 16—17°, beträgt also ungefähr die Hälfte seiner kritischen Temperatur, die bei 30—32° absolut liegt. Metallischen Charakter zeigt der feste Wasserstoff nicht. Dewar bestimmte gleichzeitig die spezifischen Gewichte des *Stickstoffs* und des *Sauerstoffs* bei ihrem Schmelzpunkte; sie betragen 1,07 (N) und 1,27 (O).

*Ueber eine neue Darstellungsmethode für Sauerstoff;* von George F. Jaubert[2]). Die Superoxyde des Natriums und Kaliums entwickeln in Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur reinen Sauerstoff und zwar liefert das Natriumsuperoxyd pro kg 158, das Kaliumnatriumsuperoxyd 224 und das Kaliumsuperoxyd 260 l Sauerstoff. Diese Superoxyde, welche von der Technik in Form 100 g schwerer Würfel geliefert werden, lassen sich daher vorzüglich zur industriellen Darstellung von reinem Sauerstoff verwenden. Das Natriumsuperoxyd muß indessen zuvor mit der theoretischen Menge eines löslichen Permanganats oder Hypochlorids oder mit einer Spur eines Nickel- oder Kupfersalzes gemischt werden, weil das sich bei der Einwirkung des Wassers zunächst bildende Superoxydhydrat in der Kälte beständig ist und ohne den eben erwähnten Zusatz nicht zersetzt werden würde. Das Natriumkaliumsuperoxyd, welches aus der Natriumkaliumlegierung dargestellt wird, ist sehr hygroskopisch und daher für den genannten Zweck weniger geeignet.

*Gewinnung des Sauerstoffes aus der Luft.* Raoul Pictet[3]) hat ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, den Sauerstoff der Luft direkt zu gewinnen, indem er flüssige Luft fraktioniert verdunsten läßt. Es soll so gelingen, im fabrikmäßigem Betriebe

1) Chem. News. 84, 293; Pharm. Ztg. 1902, 240.
2) Compt. rend. 134, 778—79.
3) Techn. Woche 1902, Nr. 3; Pharm. Ztg. 1902, 1022.

90 % Sauerstoff zu gewinnen zu einem Preise von 1 Mark pro cbm. Nach der Patentschrift beruht das Verfahren auf folgenden Vorgängen: Die Luft wird filtriert, zusammengedrückt und von Wasser befreit. Die nunmehr trockne und unter Druck stehende Luft wird dann auf die Temperatur ihrer Verflüssigung (—194° C.) abgekühlt. Die verflüssigte Luft wird filtriert, um die feste Kohlensäure aus ihr abzuscheiden, und dann verdampft, um zunächst den flüchtigeren Bestandteil, nämlich den Stickstoff, aus ihr abzuscheiden, während nach diesem erst der weniger flüchtige Bestandteil, der Sauerstoff, in Freiheit gesetzt wird. Die hierbei entwickelte Verdunstungskälte der flüssigen Luft wird wieder nutzbar gemacht zur Verflüssigung der verdichteten Luft. Ferner ermöglicht es eine selbsttätige Vorrichtung, den zur Verflüssigung der Luft nötigen Druck so zu regeln, daß eine ununterbrochene Arbeit des Apparates erzielt wird. Eine andere Vorrichtung, die nur bei Beginn der Arbeit einmal in Gang gesetzt zu werden braucht, bewirkt, daß Stickstoff und Sauerstoff den Apparat in dem Grade der Reinheit verlassen, der für den betreffenden industriellen Verwendungszweck gewünscht wird.

*Darstellung von reinem Sauerstoff.* Die Methode zur Darstellung von reinem Sauerstoff zerfällt in folgende Operationen: 1. Man stellt Chlorwasserstoffgas dar, das nicht mit Wasser oder Schwefelsäure gemischt ist. 2. Man komprimiert ein Volumen Luft. 3. Man bringt durch Druck das Salzsäuregas und die komprimierte Luft in einen Mischraum und unterwirft sie dort der Einwirkung von Wärme in Gegenwart von Kupferchlorid; hierdurch wird das Gemisch aus Chlorwasserstoff und Luft zur Reaktion mit dem Kupferchlorid veranlaßt, wobei sich reines Chlorgas, Wasserdampf und ein Kupfersalz bilden neben einem Volumen Luft und Stickstoffgas. 4. Das Gasgemenge wird nach einem Kondensator geleitet, in welchem sich der Dampf kondensiert und alle vorhandene Salzsäure in dem entstehendem Wasser sich löst. Die anderen Gase werden durch einen Saugapparat abgeleitet und unter einem Drucke von 8—10 atm in einen Separator gepreßt, in welchem sich das Chlor verflüssigt und niederfällt. Die übrig bleibenden Gase läßt man in die atmosphärische Luft entweichen. 5. Das verflüssigte Chlor wird aus dem Separator abgezogen und in gasförmigem Zustande einem Mischraume zugeführt, welcher überhitzten Wasserdampf enthält. Dadurch wird eine Reaktion zwischen dem Chlor und dem Wasserdampf veranlaßt, und es entstehen Chlorwasserstoff und reiner Sauerstoff. 6. Die beiden Gase gelangen in einen Wascher, in welchem die Salzsäure unter Druck aufgelöst und der reine Sauerstoff frei wird für seine Ablieferung an einen Gasometer oder einen anderen Behälter. Die verschiedenen Operationen werden wiederholt ausgeführt. Amer. Pat. 713602. Ch. Charlopin, Paris[1].)

Unter *Sauerstoff-Aktivierung* versteht man nach E. Baur[2])

1) Chem.-Ztg. 1902, 1179.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 53; Pharm. Ztg. 1902, 596.

die Erscheinung, daß neben der Oxydation, welche oxydable Stoffe an der Luft erleiden, Wasserstoffsuperoxyd oder Stoffe vom Typus desselben oder Ozon entstehen, bezw. gleichzeitig anwesende, für sich durch Luft entweder gar nicht oder nur sehr langsam oxydable Stoffe mit oxydiert werden. Die Gesamtheit der in Betracht kommenden Oxydationen kann man in fünf Gruppen teilen: Oxydationen, bei denen $H_2O_2$ unmittelbar auftritt, solche, bei denen $H_2O_2$ verzehrt wird, solche, bei denen $H_2O_2$ mittelbar auftritt, solche, bei denen nur ein Peroxyd und schließlich solche, bei denen Ozon entsteht.

*Darstellung von Ozon auf elektrischem Wege.* A. Ladenburg[1]) machte Mitteilungen über einige Versuche, die besten Bedingungen für die Ozonbildung auf elektrischem Wege, d. h. durch dunkle Entladung, festzustellen. Das erste und wichtigste Resultat dieser Untersuchungen war die Tatsache, daß bei gegebener Spannung des Primärstromes das Optimum für die Ausbeute an Ozon bei einer bestimmten Intensität des Stromes liegt, von wo aus es nach beiden Seiten hin herabgeht. Zur Herstellung des Ozons wurde eine Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen, deren Ampèrezahl durch Widerstände beliebig verändert werden konnte, und zur Bestimmung der Intensität ein Instrument benutzt, mit dem man genau auf 0,1 Ampère ablesen konnte. Der Induktionsstrom wurde durch einen Siemens-Unterbrecher, der bei 60 Volt 2100 Umdrehungen und 42000 Unterbrechungen in der Minute vollführt, und einen großen Ruhmkorff hervorgerufen. Die Drähte der Induktionsspirale führten zu einer Berthelotschen Röhre, die in Brunnenwasser stand und in welcher die Ozonisierung vor sich ging. Der Sauerstoffstrom passierte in möglichst gleicher Weise eine bestimmte Zeit lang eine Glaskugel, die dann geschlossen und deren Ozongehalt durch Titration mit Jodkalium festgestellt und in Prozenten des ganzen Kugelinhalts berechnet wurde. Aus den Versuchen ging hervor, daß die Maximalausbeute an Ozon (bei 17—20° C.) bei Anwendung von 2—2,5 Ampère erhalten wird; die Ausbeute betrug, je nach der Zeitdauer und der Zahl der Elemente, zwischen 7,56—10,29 %. Wie bekannt, ist auch die Temperatur von Einfluß auf die Ausbeute; diese betrug bei 30 Elementen und 2,2 Ampère: bei 30° C. 4,55 %, bei 0° C. aber 10,79 %.

*Ein neues Reagenz auf Ozon* von W. Chlopin[2]). Um das Ozon in der atmosphärischen Luft nachzuweisen, sind verschiedene Reagenzien vorgeschlagen worden, aber keines von ihnen kann als durchaus geeignet bezeichnet werden. Verf. empfiehlt als brauchbares Reagenz einen Teerfarbstoff, der unter dem Namen „Ursol D oder F" in den Handel kommt. Ursol D besteht aus großen grauen Stücken und hat fast keine Färbungskraft, löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und sehr leicht mit brauner

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 3849.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 504.

Färbung in absolutem Alkohol. Zur Herstellung des Reagenzpapieres benutzt man eine alkoholische Lösung mittlerer Konzentration, mit der Filtrierpapierstreifen getränkt werden. Es ist vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Mit Wasser angefeuchtetes Ursolpapier färbt sich mit Ozon blau. Je nach der Menge des vorhandenen Ozons und je nach der Dauer seiner Einwirkung geht die Farbe von violett in Dunkelblau über. Wasserstoffsuperoxyd verändert das Ursolpapier nicht, durch $N_2O_3$, Br und Cl nimmt es zuerst eine bläulich-grüne Färbung an, die bald in Gelb übergeht. Kohlensäure zeigt keine Wirkung auf Ursolpapier. Da die Konstitution des Ursols noch nicht bekannt ist, kann die Reaktion zwischen Ursol und Ozon augenblicklich noch nicht erklärt werden. Das Präparat ist von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin zu beziehen.

*Zum Nachweis des Ozons* eignet sich nach C. Arnold und C. Mentzel[1]) Benzidinpapier, welches durch Tränken von Filtrierpapier mit einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung dargestellt wird, vorzüglich, da es sich nur mit Ozon direkt braun färbt, von Stickstoffdioxyd und Brom blau, von Chlor vorübergehend blau, dann rotbraun gefärbt wird. Das Benzidin wird durch Tetrametyl-p-p′-diamidodiphenylmethan noch übertroffen, welches sich mit Ozon violett, mit Stickstoffdioxyd strohgelb, mit Brom und Chlor tiefblau färbt. Die Empfindlichkeit wird durch Zusatz von essigsaurem Kalium noch gesteigert.

Das von Chlopin empfohlene Ursol ist nach Untersuchungen von Arnold und Mentzel[2]) zum Nachweis von Ozon nicht empfindlich genug, zum Nachweis von Ozon im Wasser ist es sogar völlig unbrauchbar.

*Darstellung eines Desinfektionsmittels mit Hilfe von Ozon.* D. R.-P. Nr. 126292 von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg. Ozon oder ozonhaltige Gase werden längere Zeit in Seifenlösung eingeleitet, und die Lösung wird dann eventuell im luftverdünnten Raume eingedampft[3]).

*Ozonsäure.* Leitet man nach A. Bayer und V. Villiger[4]) Ozon zu trockenem gepulvertem KOH, so wird dieses sofort intensiv orangebraun gefärbt. Die gefärbte Substanz scheint keine oxydierende Wirkung auszuüben, auch konnten die Verf. in der wässerigen Lösung Hydroperoxyd nicht nachweisen. — In der Kälte kann dann dieses ozonsauere Kalium auch in wässeriger Lösung existieren. Leitet man ozonisierten Sauerstoff in eine mit einem gewöhnlichen Kältegemisch abgekühlte 40 %ige Kalilauge, so nimmt diese eine intensive orangebraune Färbung an, die aber beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch schnell verschwindet. Rubidiumhydroxyd verhält sich ähnlich. Die Verf. nehmen an, daß Kaliumozonat identisch ist mit dem Kaliumtetroxyd $K_2O_4$,

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 1324. 2) ebenda, 3038.
3) Pharm. Ztg. 1902, 34. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 3038.

die Ozonsäure wäre dann als das Hydrat des Ozons anzusehen: $O_3 + H_2O = O_4H_2$.

*Chemische, mikroskopische und bakteriologische Untersuchungen über den Hagel;* von C. N. Belli[1]). Verf. teilte die Ergebnisse der chemischen, mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungen mit, die er an im Hofe der Medizinschule zu Padua gesammelten Hagel vorgenommen hat. Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure waren im Schmelzwasser nicht nachweisbar. Zum Oxydieren der organischen Substanz brauchten 1000 ccm Wasser 1,5 mg Sauerstoff. Das durch Zentrifugieren gesammelte Sediment war, wie unter dem Miskroskop bei 300—400facher Vergrößerung erkannt werden konnte, zum Teil aus ganz feinem Mineralstaub zusammengesetzt, der farblos oder verschieden getärbt, amorph, sowie kleinsten Krystallen verschiedenen Systems gleich ist. Zum Teil bestand das Sediment aus vegetabilischen Zellen, Fasern, Härchen, Röhren, Schüppchen, die ganz oder in Stückchen waren, aus anderen nicht gut bestimmbaren Körperchen und aus formlosen und granulösen Massen. Es handelt sich also um ein impalpables mikroskopisches Pulver, das zu etwa $^1/_3$ mineralischer und zu $^2/_3$ organischer und organisierter Natur ist. Gelatine- und Agarplatten, die mit je 1 ccm Schmelzwasser angelegt wurden, ergaben folgendes: Auf den Gelatineplatten entwickelten sich nach 3 Tagen durchschnittlich 50 Keime, auf den Agarplatten nach 5 Tagen durchschnittlich 140 Keime pro Kubikzentimeter. Von ihnen wurden durchschnittlich 8 von Hyphomyceten (Aspergilleen und Penicilleen) repräsentiert, die übrigen von Schizomyceten, alles Bazillenformen, 9 Spezies darstellend.

*Herstellung wässeriger Wasserstoffperoxydlösung aus Natriumperoxyd.* Das Verfahren von Paul Léon Hulin[2]) beruht darauf, Natriumperoxyd mit der nötigen Vorsicht bei ziemlich niedriger Temperatur in einer Lösung von Fluorwasserstoffsäure zu lösen. Es entsteht auf diese Weise eine wässerige Lösung von Wasserstoffperoxyd und Fluornatrium nach der Gleichung: $Na_2O_2 + 2HF + nH_2O = 2NaF + H_2O_2 + nH_2O$, welche sodann mit Fluoraluminium behandelt wird, wobei sich künstlicher Kryolith $Al_2Fl_6 . 6NaF$ bildet. Dadurch wird das in der Wasserstoffperoxydlösung gelöste Natriumsalz entfernt. Nachdem man filtriert hat, erhält man eine für technische Zwecke genügende Wasserstoffperoxydlösung, welche frei von schädlichen Verbindungen ist.

*Krystallisiertes Wasserstoffperoxyd.* Das Problem der Darstellung wasserfreien Wasserstoffperoxyds (Hydroperoxyds) im Großen ist, wie Wilhelm Staedel[3]) berichtet, gelöst. Der Firma E. Merck in Darmstadt, welche seit einigen Jahren eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxyd in den Handel bringt, gelang es, noch weit höher prozentische Lösungen im Großen her-

1) Hygien. Rundschau 1901, 1181. 2) Ztschr. f. angew. Chemie 1902, 600. 3) ebenda, 642; Pharm. Centralh. 1902, 546.

zustellen. Verfasser stellte mit diesem Produkte eingehende Untersuchungen an, welche allerdings noch nicht abgeschloßen sind, und teilt als vorläufig wichtigstes Ergebnis mit, daß das Wasserstoffperoxyd, entgegen früheren Angaben, sehr leicht und schön krystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei — 2° gefunden, er liegt möglicherweise noch etwas höher. Die Präparate enthielten 95 bis 96 % $H_2O_2$ und blieben in der Kältemischung bis — 20° flüssig. In Äther-Kohlensäure erstarrten sie zu einer harten Masse, wurden aber auch schon in Methylchlorid fest. Eine Spur dieser erstarrten Masse, in die auch nur auf — 8 bis — 10° abgekühlte Flüssigkeit gebracht, bewirkt sofortige Bildung prachtvoller, säulenförmiger, wasserheller Krystalle; läßt man diese nach Abgießen der Mutterlauge schmelzen und nochmals sich bilden, so erhält man ganz wasserfreies Wasserstoffperoxyd, indem wiederholte Analysen dieser Krystalle 100 % $H_2O_2$ ergaben. Auch aus verdünnteren Lösungen von selbst nur 80 % $H_2O_2$ können Krystalle gewonnen werden. Dies ermöglicht die Darstellung eines reinen Wasserstoffperoxyds ohne die nicht ganz gefahrlose Destillation so sehr hochprozentiger Lösungen, durch welche Wolffenstein und Brühl, sowie W. Spring reines, wasserfreies Wasserstoffperoxyd erhielten. Verfasser führte zur Demonstration der hauptsächlichsten Eigenschaften des Wasserstoffperoxyds eine Reihe von Versuchen aus. Eine Spur Platinmohr, ebenso Braunsteinpulver katalysieren das Präparat mit explosionsartiger Heftigkeit. Mischungen von Kohle- oder Magnesiumpulver mit Spuren Braunstein werden sofort entzündet, ebenso Bleistaub. Auf Wolle, sogar auf einem feuchten Schwamme bewirken einige Tropfen wasserfreien Wasserstoffperoxyds fast augenblickliche Entflammung. Das wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd scheint, wie Versuche ergaben, transportfähig zu sein. Ferner sei die Empfindlichkeit der Reaktion des $H_2O_2$ mit Titanschwefelsäure erwähnt, welche noch die Erkennung des $H_2O_2$ in Lösungen gestattet, welche 1 Th. in 1 800 000 Th. Wasser enthalten. Das Reagenz wird beim Verhältnis 1 : 18 000 dunkelgelb, bei 1 : 180 000 hellgelb gefärbt und bei 1 : 1 800 000 erscheinen dicke Schichten noch blaßgelb. Weniger empfindlich ist die Probe mit Cerosulfat und Ammoniak, welche beim Verhältnis 1 : 180 000 ihre Grenze erreicht. Die Reaktionen mit Titanschwefelsäure behalten in den Flüssigkeiten viele Tage ihre Farbenintensität unverändert, während die Färbungen der Reaktionen mit Cerosulfat nach wenig Tagen fast völlig verschwunden waren.

*Als Ersatz für Wasserstoffperoxyd*, das seiner geringen Haltbarkeit wegen der Verwendung Schwierigkeiten entgegenstellt, empfiehlt Treadwell[1]) das von der Aluminiumgesellschaft in Neuhausen in hoher Reinheit hergestellte Kaliumpercarbonat, das bei trockner Aufbewahrung dauernd haltbar ist. Man erhält sofort eine Wasserstoffperoxydlösung, indem man das Salz in verdünnte

---

1) Chem. Ztg. 1901, 1008.

kalte Säure einträgt. $K_2C_2O_6 + 2\ H_2SO_4 = 2\ KHSO_4 + 2\ CO_2 + H_2O_2$. Diese Lösung läßt sich ausgezeichnet zum Nachweise von Titan, Vanadin, Chrom, Cer und zur Oxydation von Ferrosalzen verwenden. Auch für alkalisches Wasserstoffperoxyd kann das Kaliumpercarbonat gut verwendet werden; desgleichen zur Reduktion. Hypochlorite und Hypojodite werden glatt zu Chloriden und Jodiden reduziert. Das Handelsprodukt ist etwa 80prozentig und enthält nur geringe Spuren von Chlorid und Sulfat als Verunreinigung.

Daß bei der *Einwirkung von Normalschwefelsäure auf Wasserstoffperoxyd* im Gegensatz zur Annahme Armstrongs keine Perschwefelsäure entsteht, hat Bach[1]) dadurch nachgewiesen, daß er Lösungen von Wasserstoffperoxyd in Normalschwefelsäure und Normalessigsäure titrierte, wobei in beiden Fällen gleiche Permanganatmengen verbraucht und gleiche Sauerstoffmengen entwickelt wurden. Es bildet sich also bei der Einwirkung von Normalschwefelsäure keine Verbindung, welche auf Permanganat ohne Einfluß ist, wie Perschwefelsäure. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn säurefreie Wasserstoffperoxydlösung zu angesäuerter Permanganatlösung zugesetzt und der entweichende Sauerstoff aufgefangen wurde.

## Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Zur *Darstellung von chlordioxyd- und sauerstofffreiem Chlor* empfiehlt C. Graebe[2]) an Stelle von Natriumchlorat die Verwendung von Kaliumpermanganat. Zu 10 grm desselben läßt man mit Hilfe eines unten umgebogenen Bulkschen Trichters etwa 65 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 zutropfen und erwärmt, sobald die Hälfte der Säure eingeflossen ist. Die Ausbeute ist bei Anwendung von krystallisiertem Permanganat fast quantitativ; dagegen ist konzentrierte Kalkiumpermanganatlösung zur Darstellung nicht zu empfehlen.

*Geruchloses Chlorwasser.* Nach C. Formenti[3]) soll es gelingen, den widerlichen Chlorgeruch gesättigter wässriger Chlorlösungen (auch von Eau de Javelle u. s. w.) durch Zusatz von 2—3 Tropfen Lawendelöl auf 220 ccm Flüssigkeit zu unterdrücken. (Das Lawendelöl wird durch die Einwirkung des Chlors natürlich sehr bald zerstört, womit gleichzeitig eine Verminderung des Chlorgehaltes verbunden ist.)

*Zusammensetzung des Chorhydrats;* von de Forcrand[4]). Verfasser berechnet die Zusammensetzung des Chlorhydrats nach 2 verschiedenen Gleichungen zu $Cl_2 + 7H_2O$, Faraday gibt die Zusammensetzung des Chlorhydrats zu $Cl_2 + 10H_2O$, Roozeboom zu $Cl_2 + 8H_2O$ und Villard zu $Cl_2 + 6H_2O$ an.

Thorner und Jeffers[5]) bewirken die *Reinigung der Salz-*

1) Chem.-Ztg. 1902, 107. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 43.
3) Boll. Chim.-Farm. 1902, 336. 4) Compt. rend. 134, 991.
5) Chem.-Ztg. 1902, 26, 504.

*säure von Arsen* in folgender Weise. Die Salzsäure wird soweit mit Wasser verdünnt, daß ihr spezifisches Gewicht etwa 1,10 ist, dann zum Sieden erhitzt und ein Stück Kupfergaze hineingebracht. Dann läßt man eine Stunde sieden, nimmt die schwarz gewordene Kupfergaze heraus, ersetzt sie durch neue und läßt wiederum eine Stunde sieden. Das wiederholt man, bis die eingeführte Gaze absolut blank bleibt. Dann gibt man die Säure in eine Retorte und destilliert sie über einem Stück Kupfergaze ab.

*Untersuchungen über die Oxyde des Chlors;* von A. Reychler[1]) Die zur Ausführung seiner Versuche erforderliche wässerige Lösung von Chlordioxyd $ClO_2$ stellte sich Verfasser in folgender Weise her. Er gab in eine Krystallisierschale 220 g Wasser und in ein auf dem Wasser schwimmendes Schälchen 12 g $KClO_3$ und ein kaltes Gemisch von 44 ccm konzentrierter $H_2SO_4$ und 10 bis 11 ccm Wasser, bedeckte die Krystallisierschale mit einem Glas, welches Eis enthielt und überließ das Ganze einige Stunden sich selbst. Das sich in dem Schälchen entwickelnde Chlordioxyd $ClO_2$ wurde so von dem in der Krystallisierschale befindlichen Wasser absorbiert. Die mit dieser $ClO_2$-Lösung angestellten Versuche ergaben folgendes. Aequimolekulare Mengen von $ClO_2$ und KOH reagieren durchaus nicht augenblicklich mit einander. Da das $ClO_2$ stets etwas freies Chlor enthält und ein Teil des $ClO_2$ sich während der Einwirkung des KOH in seine Komponenten spaltet, so finden gleichzeitig mit der Hauptreaktion: $2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$ die beiden Nebenreaktionen: $Cl_2 + 2\,KOH = KCl + KOCl + H_2O$, — $2\,ClO_2 = Cl_2 + 2\,O_2$ statt. Ist das KOH im Überschuß vorhanden, so verläuft die Reaktion rascher. $KHCO_3$ und $ClO_2$ reagieren äußerst langsam auf einander. Auf Natriumsuperoxyd reagiert $ClO_2$ dagegen augenblicklich gemäß folgender Gleichung: $2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2$. In der gleichen Weise reagiert Natriumsuperoxyd mit den Halogenen: $Na_2O_2 + E_2 = 2\,NaE + O_2$, ($E$ = Halogen und, wie aus dem Vorhergehenden sich ergibt, auch = $ClO_2$). Enthält das $Na_2O_2$ Ätznatron, so tritt zugleich die Nebenreaktion: $2\,NaOH + J_2 = NaJ + NaOJ + H_2O$ ein. Da ein geringer Teil des Jods in Freiheit bleibt, so reagiert anscheinend die dem nicht gebundenen Jod entsprechende Menge $Na_2O_2$ mit den Hypojodit.

*Zum Nachweis von Chloriden und Bromiden* benützt Viard[2]) die Eigenschaft, daß Kupferchlorid und -bromid durch Schwefelsäure gefällt werden. Ein Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure gibt mit einer Lösung von Kupferchlorid einen braungelben Niederschlag von wasserfreiem Chlorid und mit einer Lösung von Kupferbromid einen schwarzen Niederschlag von wasserfreiem Bromid. Diese Niederschläge entstehen auch, wenn man zu einem Gemische aus 1 Volumen Kupfersulfatlösung 1 : 10 und 10 Volumen konzentrierter Schwefelsäure einige Tropfen eines zu prüfenden

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris 3, 25, 659—65.
2) Chem.-Ztg. 1902, 744.

Chlorides oder Bromides hinzusetzt. Man kann auf diese Weise eine Kaliumchloridlösung 1 : 100 oder eine Kaliumbromidlösung 1 : 200 charakterisieren. Auch die freien Halogenwasserstoffe geben diese Fällungen. Jedoch ist dieses Reagenz nicht geeignet zur Charakterisierung der Chloride und Bromide von Cadmium, Quecksilber und Zinn, da diese als weiße Salze durch die Schwefelsäure ausgeschieden werden.

C. Graebe[1]) berichtete über die *Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite in Lösung.* Die Lösungen der Hypochlorite sind beständiger als die der Hypobromite, jedoch müssen sie immer überschüssiges Alkali enthalten. Das Licht wirkt zersetzend auf dieselben, sodaß sie im Dunkeln aufbewahrt werden müssen. Dann hält sich eine Hypochloritlösung, etwa 5 % Chlorgehalt, eine ziemliche Zeit lang, ohne zu sehr im Gehalte herunterzugehen, bei einem Gehalte von etwa $^1/_2$ Mol. von überschüssigem NaOH. Die Hypobromitlösungen sind, wie bereits erwähnt, viel unbeständiger. Das bezieht sich auch auf die viel benutzte Lösung von unterbromigsauerem Kalium. Eine solche von 9,45 % Gehalt zeigte nach 4 Tagen nur noch mehr 7,2 %. Es ist daher z. B. bei der Harnstoffanalyse zweckmäßiger, Hypochloritlösungen anzuwenden.

*Reines Jod* wurde von A. Ladenburg[2]) dargestellt, indem zunächst sogenanntes reines Jodkalium in Jodsilber verwandelt wurde. Aus dem Jodsilber wurden die Spuren Chlorsilber mit Ammoniak ausgewaschen, das Jodsilber wurde in der Kälte mit reinem Zink und Schwefelsäure reduziert und das gebildete Jodzink durch salpetrige Säure zerlegt. Das ausgeschiedene Jod wurde dann noch zweimal mit Wasserdampf übergetrieben und schließlich über Chlorkalcium getrocknet. Das reine Jod erscheint etwas schwärzer und weniger leicht flüchtig als gewöhnliches Jod. Es siedet — korrigiert — bei 183,05 °, schmilzt bei 116—116,2 ° und hat 4,93 spez. Gew. Das *Atomgewicht* des auf diese Weise gereinigten Jods wurde von Ladenburg[3]) zu 126,96 gefunden.

*Herstellung von Jod und anderen Produkten aus Seegras;* von J. Thesen[4]). Seegras wird bei hoher Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure oder einer anderen Säure behandelt. Aus der gewonnenen Lösung kann Jod durch bekannte chemische Methoden abgeschieden werden, so durch Natriumnitrit und darauf folgende Destillation oder durch Auslaugung. Das in Lösung zurückgelassene Kaliumsulfat kann nachher durch Krystallisation abgeschieden werden. Der Rückstand des Seegrases bildet nach dem Trocknen Dünger. Engl. Pat. 15233.

*Zur Darstellung und Prüfung von Acid. hydrojodicum* teilte F. A. Sicker[5]) folgende, z. T. sich an die U. St. Pharm. an-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 2753. 2) ebenda, 1356.
3) ebenda, 2275. 4) Durch Chem.-Ztg. 1902, 15.
5) Pharm. Review 1902, Nr, 11; Pharm. Ztg. 1902, 955.

lehnende Vorschrift mit. 273 Kaliumjodid und 21 g Kaliumhypophosphit werden durch Kochen in 515 cc Wasser gelöst. Diese Lösung gießt man kochend heiß in eine heisse Lösung von 294 g Weinsäure in 420 cc Wasser, setzt gut verschlossen zum Abkühlen bei Seite, bringt dann die Temperatur der Mischung durch Abkühlen mit Eis auf + 5° und überläßt bei dieser Temperatur längere Zeit der Ruhe. Man filtriert dann ab und wäscht die Krystalle mit soviel Wasser von 5° nach, daß im Ganzen 1000 cc Flüssigkeit erhalten werden. Zur Bestimmung des Gehalts an Jodwasserstoff verdünnt man 10 cc mit etwa 40 cc Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, füllt auf 100 cc auf und titriert 10 cc der Verdünnung mit $^1/_{10}$ Silbernitratlösung (Kaliumchromat als Indikator). Man wird etwa 17,3 cc $^1/_{10}$ Silbernitratlösung gebrauchen, entsprechend einem Gehalt von 22 % Jodwasserstoff.

*Verfahren zur Bestimmung löslicher Jodide;* von E. Richard[1]). Nach der Methode des Verf. läßt man auf das zu untersuchende Jodid ein Jodat und eine Säure einwirken, neutralisiert die im Überschuß vorhandene Säure und bestimmt das frei gemachte Jod mit Natriumthiosulfat. Die Umsetzung zwischen Jodid, Jodat und Säure erfolgt nach folgender Gleichung: $5 KJ + KJO_3$ + Säure = $6 J + 3 H_2O$ + Kaliumsalz. $^5/_6$ des frei gemachten Jods entstammen demnach dem Jodid. Da konzentrierte starke Säuren nicht nur das Jodid, sondern auch etwa vorhandene Bromide und Chloride zerlegen, muß man entsprechend verdünnte organische Säuren anwenden; von diesen bewährte sich am besten die Weinsäure. Zur Neutralisierung derselben kann man nicht ein Alkali verwenden, da dieses auf das freie Jod einwirken würde, es eignet sich zu diesem Zwecke Natriumborat oder besser das Dinatriumphosphat. Letzteres bildet mit der Weinsäure Natriumtartrat und Mononatriumphosphat. Eine Einwirkung auf das Gemisch von Jodid und Jodat findet nicht statt. Man stellt sich nach den Angaben des Verf. folgende Lösungen her: 1. eine Weinsäurelösung: 40,0 g auf 1 l, 2. eine Kaliumjodatlösung: 5,0 g auf 1 l, 3. eine Dinatriumphosphatlösung: 100,0 g auf 1 l, 4. eine Natriumthiosulfatlösung: 19,74 g aut 1 l. Man löst 10,0 g des zu untersuchenden Jodids auf 1 l Wasser und bringt 10 ccm dieser Lösung mit je 10 ccm der Jodat- und Weinsäurelösung zusammen, dann schüttelt man um und setzt sofort 20 ccm der Phosphatlösung zu. Nach abermaligem Umschütteln titriert man das freie Jod mittelst der Natriumthiosulfatlösung. 1 ccm derselben entspricht 1 cg Jod. Von dem gefundenen Jod ist der 6. Teil abzuziehen, da dieses aus dem zugesetzten Jodat stammt.

*Darstellung von Perjodaten* von F. Roques und Gerngross[2]). Zur Darstellung von Perjodaten behandeln die Verf. Alkalijodide in alkalischer Lösung mit überschüssigem Natriumhypochlorit. Es bilden sich hierbei wahrscheinlich zunächst Hypojodite, die dann allmählich in Jodate und Perjodate übergehen. Zur Herstellung

1) Journ. Pharm. et Chim. 1902, Sept., 207. 2) ebenda, 1902, II.

von Natriumperjodat versetzt man 50,0 Jodkalium und 20,0 g Natriumhydroxyd, die man in Wasser gelöst hat, mit einem großem Überschusse von Natriumhypochlorit und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade; die Mischung trübt sich bald, und es scheidet sich krystallisiertes Natriumjodat ab. Man läßt erkalten und erhält so 80,0 g Perjodat.

*Zur elektrolytischen Herstellung von Fluor* benützt die Société Poulene Frèrco und Meslans[1]) nach einem Patente zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes von einander eine aus Kupfer hergestellte Scheidewand, die durch unterhalb des Spiegels des Elektrolyten angebrachte Öffnungen zu einem Diaphragma ausgebildet ist und mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Bei Einleitung der Elektrolyse überzieht sich das Diaphragma sofort mit einer dünnen Schutzschicht isolierenden Kupferfluorides. Dadurch werden die Einwirkungen des Fluors auf den Apparat und die Erscheinungen der Gegenelektrolyse vermieden.

*Zur quantitativen Bestimmung des Fluors* hat Leiningen-Westerburg[2]) folgende Methode ausgearbeitet, weil die bisher gebräuchlichen, namentlich bei kleinen Mengen Fluor, größere Schwierigkeiten boten. In einem Platintiegel, der mit einer eingeschliffenen Platinkuppel geschlossen werden kann, wird das kieselsäurefreie, fluorhaltige Material, nachdem ev. die Kieselsäure mittelst Ammoniumkarbonates und ammoniakalischer Zinklösung abgeschieden worden ist, unter Erwärmung im Paraffinbade auf 180 bis 200° C. mit Schwefelsäure zersetzt, die nach vollständiger Zusammensetzung des Apparates durch ein bis auf den Boden des Tiegels reichendes Platinrohr mittelst Aspirators aufgesaugt wird. In der Kuppel des Tiegels befindet sich noch ein Tubus, in den ein 14 cm langes Platinrohr von 6 mm lichter Weite, das nach einem Ende konisch verläuft, eingeschliffen ist. Dieses Rohr wird mit Perlen von 2 mm Durchmesser aus Jenaer Borosilikatglas auf einem feinen Platindrahtnetze gefüllt und durch eine eingeschliffene Kappe verschlossen, die in ein Röhrchen von 3 mm lichter Weite ausläuft. Dieses Perlenrohr wird vorher gewogen, während der Austreibung des Fluors auf den Tiegel gesetzt und durch die Kappe vermittelst Gummischlauch mit einer Trockenröhre, die mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen enthält, und mit einem Aspirator verbunden. Nach dem Einsaugen der Schwefelsäure wird auch vor den Apparat noch eine Trockenröhre eingeschaltet. Das frei gewordene Fluor ätzt die Glasperlen an, bildet Silicium- und Borfluorid, die durch den Luftstrom mit fortgeführt werden. Die Reaktion ist beendet, wenn sich an der Rohrmündung im Aspirator kein Beschlag mehr bildet und der Geruch nach den Fluoriden verschwindet. Dann wird das Perlenrohr mit 200 ccm siedender 25%iger Kalilauge, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichts-

1) Chem. Ztg. 1902, 359. 2) ebenda, 967.

handen ist, von einer geringen Menge von Sulfhydraten und, wenn der Sauerstoff nachträglich hat einwirken können, wie dies z. B. bei verdorbenen Mineralwässern der Fall ist, von einer geringen Menge von Hyposulfiten, Thionaten und Sulfaten begleitet. Das von dem Verf. ausgearbeitete Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen. Wird eine unter Abschluss der Luftkohlensäure bereitete, 0,1—0,2 %ige $Na_2S$-Lösung in luftfreiem Wasser in einem vorher luftfrei gemachten Kolben im Vakuum bei 25—30° destilliert und die Dämpfe durch Silbersulfatlösung geleitet, so entsteht keine Spur von Silbersulfid. Leitet man indessen durch die schwach erwärmte Natriumsulfidlösung einen $CO_2$-Strom, so wird der gesamte Schwefel als $H_2S$ mitgeführt und in der Silbersulfatlösung in Form von $Ag_2S$ niedergeschlagen. Wird andererseits eine Alkalimonosulfidlösung mit einer $H_2S$-Lösung versetzt und diese Flüssigkeit im Vakuum der Destillation bei 30° unterworfen, so geht sowohl der eventuell vorhandene, überschüssige freie $H_2S$, als auch der, welcher mit dem Monosulfid unter Bildung von Sulfhydrat in Reaktion getreten war, über, während die Gesamtmenge des ursprünglichen Alkalimonosulfids im Kolben zurückbleibt. Das Sulfhydrat RHS, welches sich gebildet hat, spaltet sich also wieder in $R_2S$ und $H_2S$. Um z. B. in einem schwefelhaltigen Mineralwasser nach einander den Schwefel des freien $H_2S$, den der Sulfhydrate, der Sulfide, wenn nötig den der Polysulfide und der Hyposufite zu bestimmen, verfährt man wie folgt: Als Destillationsgefäß dient ein Kolben von etwa 250 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist; letzterer trägt 2 rechtwinkelig gebogene Röhren, von denen die eine bis auf den Boden des Kolbens reicht. Beide Röhren sind mit Kautschukschläuchen verbunden, die durch Quetschhähne verschlossen werden können. Der Kolben ist durch einen Hahn mit 2 hinter einander geschalteten Waschflaschen verbunden, welche zu $^1/_3$ mit einer halbgesättigten Silbersulfatlösung gefüllt sind. Man evakuiert den Apparat, verbindet den Zuleitungsschlauch mit einer gebogenen, halbkapillaren, mit heissem Wasser gefüllten Röhre, deren anderes Ende in das zu untersuchende schwefelhaltige Mineralwasser taucht, öffnet den Quetschhahn und saugt langsam durch das Vakuum das Mineralwasser in den Kolben hinein. Nun schließt man den Quetschhahn und destilliert unter Einhaltung des Vakuums bei etwa 30° den zwanzigsten Teil des Mineralwassers in die Waschflasche. Der gesamte freie und mit den Monosulfiden in Form von Sulfhydrat verbundene $H_2S$ wird auf diese Weise übergetrieben, während die Monosulfide, Polysulfide und Hyposulfite völlig unzersetzt bleiben. Enthielt das Schwefelwasser ursprünglich gleichzeitig freie Kohlensäure, so besteht der durch das Erhitzen der Flüssigkeit im Vakuum entwickelte $H_2S$ z. T. aus ursprünglich in dieser gelöst gewesenem, z. T. aus durch Zersetzung der Monosulfide durch Kohlensäure entstandenem $H_2S$. Sobald die Destillation beendigt ist, schließt man die beiden Quetschhähne, sammelt das gebildete Schwefelsilber, trocknet und

wägt es. Durch Multiplikation mit 0,137 erhält man den freien oder in Form von Sulfhydrat gebundenen $H_2S$. Bei den natürlichen Schwefelwässern entspricht das auf diese Weise gewonnene $Ag_2S$ dem durch Kohlensäure im Sinne der Gleichung: $2Na_2S + H_2O + CO_2 = 2NaHS + Na_2CO_3$ zersetzten $Na_2S$, dessen Menge man durch Multiplikation des gefundenen $Ag_2S$ mit 0,3145 erhält. — Nachdem auf diese Weise der freie und in Form von Sulfhydrat vorhandene Schwefel entfernt ist, füllt man die Waschflaschen von neuem mit Silbersulfatlösung, evakuiert den Apparat wieder, verbindet den Zuleitungsschlauch mit einer sauerstofffreien Kohlensäurequelle und läßt die $CO_2$ durch die warme Flüssigkeit hindurchgehen. Hierdurch werden die fixen Sulfide zersetzt und in den Waschflaschen von neuem Niederschläge von $Ag_2S$ erzeugt. In den seltenen Fällen, wo die ursprüngliche Flüssigkeit Polysulfide enthält, wird, vorausgesetzt daß eine Temperatur von 30° bei der Destillation im Vakuum und bei dem Durchleiten der $CO_2$ nicht überschritten wurde, nur der der Base $K_2S$ oder $Na_2S$ entsprechende S der Polysulfide als $H_2S$ mit bestimmt, während der übrige Teil des S als solcher ausfällt. Beim Pentasulfid z. B. verläuft der Prozeß nach folgender Gleichung: $K_2S_5 + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + H_2S + S_4$. In den heißen Schwefelwässern existieren Polysulfide nicht, da sie sich in der Hitze in Gegenwart von Wasser gemäß der Gleichung: $K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S$ zersetzen. Nach beendigter Zersetzung der Sulfide finden sich im Kolben ausser dem Schwefel der Polysulfide auch die Hyposulfite. Man bestimmt die letzteren in der Kälte und ohne die Flüssigkeit zu filtrieren durch Titration mittelst Jod, säuert darauf die Flüssigkeit an, erhitzt sie zum Sieden, filtriert den Schwefel der Polysulfide auf ein kleines Filter ab, behandelt dieses samt Inhalt mit rauchender $HNO_3$ und bestimmt den Schwefel als Baryumsulfat. Man kann auch die Flüssigkeit, welche den Schwefel der Polysulfide und die Hyposulfite enthält, mit etwas Zinkacetat versetzen und zum Sieden erhitzen. Der gesamte Schwefel befindet sich in dem entstehenden Niederschlag, den man abfiltriert und mit $HNO_3$ oxydiert. Man fällt darauf das Sulfat aus und bestimmt im erkalteten Filtrat die Hyposulfite wie üblich. Auf Grund der Ergebnisse dieser Methode konnte Verf. die oft bezweifelten Schlußfolgerungen von O. Henry, Bullay, Filhol, Garrigou, wonach die bekannten Schwefelquellen der Pyrenäen vor allem Schwefelnatrium $Na_2S$ enthalten und die geringe Menge der in ihnen sich findenden Sulfhydrate der vorhandenen freien $CO_2$ proportional ist, bestätigen. — Verf. konnte ferner durch diese Methode nachweisen, daß die bei 250—280° mit Wasser behandelten, pulverisierten Eruptivgesteine ein Gemisch von löslichen Sulfiden und Sulfhydraten liefern. Die bisweilen beigemengte Spur von Hyposulfiten verdankt ihre Entstehung wahrscheinlich einer geringen Menge Luft, die trotz des Vakuums an dem Gesteinpulver haften bleibt.

Das *Dithiokolensaure Ammon*, welches schon von Vogtherr

*als Ersatz für Schwefelammonium* für die Analyse empfohlen wurde, ist nach neueren Untersuchungen von H. Siemssen[1]) für diesen Zweck sehr geeignet. Verf. zeigt an der Hand einer tabellarischen Zusammenstellung die Brauchbarkeit dieses Reagenz.

*Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid* lässt man nach einem Patente von de Haën[2]) ein Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft über erhitzten Asbest streichen, der Vanadinsäure in fein verteiltem Zustande enthält. Nach weiteren Angaben des Erfinders werden etwa 84 % der schwefligen Säure in Anhydrid übergeführt, wenn man die Kontaktmasse auf etwa 465° C. hält. Die Vanadinsäure ist billiger als Platin und braucht kleinere Apparatur wie Eisenoxyd.

*Über das Schwefelsäure- und Dischwefelsäureanhydrid* von G. Oddo[3]). Die Angaben über die beiden Modifikationen des Schwefelsäureanhydrids, der prismatischen, schmelzbaren und der faserigen, unschmelzbaren, widersprechen sich, und die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften dieser beiden Körper ist eine höchst mangelhafte. Verf. hat sich mit diesen Verbindungen eingehend beschäftigt und zunächst das Molekulargewicht derselben in Phosphoroxychloridlösung festgestellt. Er fand, daß die prismatische, bei 13,8° schmelzende Modifikation monomolekular ist, während der faserigen, unschmelzbaren Modifikation die verdoppelte Formel $S_2O_6$ zukommt und bezeichnete dementsprechend die erstere mit Schwefelsäureanhydrid, die zweite mit Dischwefelsäureanhydrid. Das Schwefelsäureanhydrid wirkt bedeutend energischer, als das Dischwefelsäureanhydrid. Ein Tropfen des $SO_3$ verkohlt augenblicklich organisches Gewebe und erzeugt auf der Haut tiefe Wunden; das $S_2O_6$ dagegen zerstört das organische Gewebe, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauert, nicht und kann mit den Fingern angefaßt werden, ohne daß die Haut verletzt wird. $SO_3$ löst sich augenblicklich in konzentrierter $H_2SO_4$, $S_2O_6$ dagegen nur sehr langsam. $SO_3$ reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit den Metallen (z. B. K und Na), auch nicht mit den Oxyden. $S_2O_6$ bleibt in einem Reagenzröhrchen der Luft ausgesetzt, tagelang unverändert (bis auf die Oberfläche), während das $SO_3$ rasch in $S_2O_6$ übergeht.

Um bei *Schwefelsäurebestimmungen* den in den meisten Fällen störend wirkenden *Schwefelgehalt des Leuchtgases* unschädlich zu machen, empfiehlt Otto Trachmann[4]) das Leuchtgas durch Waschflaschen zu leiten, welche mit Anilin getränkte Filtrierpapierschnitzel enthalten. Da der Schwefel bis auf einen kleinen Teil in Form von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas enthalten ist und dieser bekanntlich von Anilin zu phenyldithiokarbaminsaurem Anilin und Thiokarbanilid gebunden wird, so gelingt auf diese Weise die Entschwefelung des Leuchtgases sehr leicht. Da bei der Bildung

1) Pharm. Ztg. 1902, 492. 2) Chem. Ztg. 1901, 1164.
3) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 897—903.
4) Pharm. Ztg. 1902, 470.

von Thiokarbanilid aus Schwefelkohlenstoff und Anilin Schwefelwasserstoff gebildet wird, ist eine weitere Waschflasche mit geeigneten Absorptionsmitteln einzuschalten.

Y. Nikaido[1]) empfiehlt eine *Methode zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure* in löslichen Sulfaten, die auf folgenden beiden Reaktionen beruht: a) $K_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbSO_4 + 2KNO_3$; b) $2KJ + Pb(NO_3)_2 = PbJ_2 + 2KNO_3$. Bleisalze reagieren unter geeigneten Bedingungen mit Jodiden in Gegenwart von Sulfaten nicht eher, als bis alle Schwefelsäure durch das Blei ausgefällt ist, worauf die gelbe Farbe des Bleijodids erscheint. Man kann das Jodkalium als Indikator für die Endreaktion zwischen Blei und Schwefelsäure benutzen. Unter folgenden Bedingungen lässt sich die Methode wahrscheinlich für alle löslichen Sulfate anwenden: 1. Die Ausführung geschieht in 50—60%igem Weingeist. 2. Salpetersäure, Salzsäure, Natriumacetat und Substanzen, welche mit Blei unlösliche Verbindungen bilden, müssen vermieden werden. 3. Bei gefärbten Sulfaten ist die Base welche der Verbindung die Farbe verleiht, durch Ausfällung zu entfernen, d. h. wenn Kupfersulfat vorliegt, wird das Kupfer durch Zink oder Aluminium ausgefällt. Aus Eisenammoniumsulfat fällt man das Eisen durch Kaliumhydroxyd. Wenn Sulfate der Schwermetalle wie Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, Zinksulfat etc. zu analysieren sind, werden ein paar Tropfen Essigsäure zugesetzt, um die Bildung basischer Sulfate zu verhindern. 5) Die Titrierungen sind in kleinen Volumen einer kalten Lösung vorzunehmen.

*Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung der Sulfate und der Schwefelsäure;* von E. Riegler[2]). Das Verfahren beruht auf der Fällung einer salzsauren Lösung der Sulfate mittelst eines Überschusses einer bestimmten Menge Chlorbaryumlösung, welche genau 30,5 g $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1 l enthält (1 ccm dieser Lösung ist = 0,01 g $SO_3$) und der Bestimmung des Überschusses an Chlorbaryum auf gasvolumetrischem Wege nach folgendem Grundsatze: 1. Behandelt man Chlorbaryumlösung mit Jodsäure, so bildet sich Salzsäure und unlösliches Baryumjodat: $BaCl_2 + 2HJO_3 = Ba(JO_3)_2 + 2HCl$; 2. Baryumjodat mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht entwickelt Stickstoff: $Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2JH + 6H_2O + 6N$. 6 Atome Stickstoff entsprechen somit einem Molekül $Ba(JO_3)_2$ bezw. 1 Mol. $SO_3$; 1 mg N ist = 0,9504 mg $SO_3$ bezw. 1 ccm N ist = 1,192 mg $SO_3$.

*Bestimmung der Alkalipersulfate* von G. Allard[3]). Die einfachste Bestimmungsmethode für die Persulfate ist die Titration des durch Einwirkung der Persulfate auf Jodkalium freigemachten Jods. Rupp einerseits und Moreau andererseits bezeichnen diese Methode als gut und empfehlen, in durch $H_2SO_4$ angesäuerter Lösung

1) Chem. Ztg. 1902, Rep. 264.
2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 41, 17.
3) Journ. de Pharm. et de Chem. (6) 24, 506—8.

zu arbeiten, benutzten aber käufliches Persulfat zu ihren Analysen. Imbert und Mourgues, die von reinem Kaliumpersulfat ausgingen, erhielten sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung zwar übereinstimmende, aber stets zu niedrige Resultate. Verf. hat unter Verwendung von reinem Kaliumpersulfat die Methode nachgeprüft und gefunden, dass bei der Titration in saurer Lösung stets zu hohe Resultate erhalten werden, während dieselben in neutraler Lösung durchaus befriedigend sind. Die Reaktion $S_2O_8K_2 + 2KJ = 2SO_4K_2 + 2J$ ist nach 30 Minuten beendigt; um völlig sicher zu sein, führt man die Titration nicht vor Ablauf einer Stunde aus.

*Das Atomgewicht des Selens,* für welches bis jetzt meistens die Zahl 79,08 als die relativ richtigste betrachtet wurde, hat J. Mayer[1]) von neuem bestimmt. Er gelangt als Mittel von 5 Bestimmungen, wobei vom Silberselenit ausgegangen und das Metall aus einer Cyankaliumlösung durch den elektrischen Strom niedergeschlagen wurde, zu der Zahl 79,22.

*Nachweis von Selen in der Schwefelsäure;* von Ad. Jouve[2]). Die gewöhnliche Schwefelsäure enthält stets Selen. Man findet dieses Element aber auch sehr häufig in der sogenannten reinen Schwefelsäure des Laboratoriums und der Apotheke. Von den beiden vorzugsweise zum Nachweis des Selens benutzten Methoden erreicht die eine, die Kodein (Morphium) -Farbenreaktion, ihre Empfindlichkeitsgrenze bereits bei einem Selengehalt von 1:200, die andere, die Reduktion der selenigen Säure durch $SO_2$, bei einem solchen von 1 : 10000. Ist aber das Selen nicht selenige Säure, sondern als Selensäure vorhanden, so verliert die letztere Methode sehr an Schärfe, während die erstere überhaupt versagt. Wird rohes Acetylen in selenhaltige Schwefelsäure eingeleitet, so färbt sich diese, wie Verf. fand, mehr oder weniger intensiv rot und zwar läßt sich auf diese Weise das Selen noch in einer Verdünnung von 1:100000 nachweisen, gleichviel ob das Selen als selenige Säure oder Selensäure vorhanden ist. Die Reduktion der Selensauerstoffverbindungen zu Selen erfolgt nicht durch die Sulfosäuren, welche sich bei der Einwirkung des Acetylens auf die $H_2SO_4$ bilden, sie ist z. T. den Verunreinigungen des rohen Acetylens zuzuschreiben, jedoch ruft auch völlig reines Acetylen die Farbenreaktion hervor. Die Gegenwart von HCl erhöht die Schärfe der Reaktion.

Eine neue Methode zur *Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen* wurde von H. Frerichs[3]) mitgeteilt. Das Verfahren beruht darauf, daß das Selen durch Erhitzen der selenhaltigen Verbindungen mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Rohr in selenige Säure verwandelt wird. Letztere wird durch Silbernitrat in selenigsaures Silber übergeführt, welches von dem

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 1591.
2) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 489—91.
3) Arch. d. Pharm. 1902, 656.

überschüssigen Silbernitrat durch seine Unlöslichkeit in Alkohol getrennt und mit Rhodankalium titriert werden kann. Die Bestimmung des Selens wird in folgender Weise ausgeführt. Etwa 0,2—0,3 g der Substanz werden nach Carius mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter Zusatz von etwa 0,5 g Silbernitrat zerstört. Der Rohrinhalt wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser verrieben und dann mit Alkohol auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen, bis im Filtrat durch Salzsäure oder Chloride kein Silber mehr nachweisbar ist. Das Filter mit dem Rückstande wird dann in einem Becherglase mit etwa 20 ccm Salpetersäure und 80 ccm Wasser solange gekocht (etwa 5 Minuten genügen), bis der Rückstand völlig in Lösung gegangen ist. Nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Eisenammonalaunlösung wird mit $^1/_{10}$ N.-Rhodankaliumlösung titriert. Jedes Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Rhodanlösung entspricht 0,00395 g Selen (abgerundetes Atomgewicht 79 für Selen).

*Atomgewicht des Tellurs.* Die zahlreichen, bis jetzt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen geben für dasselbe ein höheres Atomgewicht als für das Jod. Nur Steiner hat jüngst ein kleineres (126,4) gefunden, welches mit der Stellung des Tellurs im periodischen System übereinstimmt. G. Pollini[1]) hat nun von neuem das Atomgewicht desselben bestimmt, und zwar auf zwei verschiedene Weisen: Oxydation des Tellurs zu Tellurigsäureanhydrid und Reduktion des letzteren zu Tellur. Beide Methoden führten übereinstimmend zum Atomgewicht 127,6, also zu einem höhern als dasjenige des Jods (J = 126,85) und entsprechend den früheren Bestimmungen.

Auch Gutbier[2]) fand das Atomgewicht des Tellurs höher als 127, nämlich zu 127,51, also übereinstimmend mit Pollini, während andererseits Köthner[3]) nur die Zahl 126,7 fand.

A. Gutbier[4]) veröffentlichte eine neue gewichtsanalytische *Bestimmungsmethode des Tellurs,* welche darauf beruht, daß Hydrazinhydrat und seine Salze aus sämtlichen Tellurverbindungen das Tellur quantitativ abscheiden. Die Fällung geschieht in der Hitze mit überschüssiger 10—20 %iger Hydrazinhydratlösung. Das Tellur wird auf einem bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrockneten Filter gesammelt.

*Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs* bemerkte G. Frerichs[5]), daß die Litteraturangabe, Tellurdioxyd und tellurige Säure würden durch $SO_2$ quantitativ zu metallischem Tellur reduziert, nur bedingt richtig ist. Läßt man nämlich auf eine Lösung von telluriger Säure, die außerdem nur Schwefelsäure enthält, $SO_2$ einwirken, so tritt auch beim Erhitzen keine Reduktion ein. Eine

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 3807.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 1902, 320, 52. 3) Chem.-Ztg. 1901. Rep. 351.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 2729.
5) Journ. prakt. Chem. 1902, 66, 261.

geringe Reduktion findet statt, wenn die Lösung etwas Salzsäure enthält, und vollständig wird dieselbe erst, wenn die Lösung der tellurigen Säure mindestens mit der Hälfte bis der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Aber auch dann noch ist mehrstündiges Erhitzen unter Einleiten von $SO_2$ erforderlich. Die quantitative Bestimmung des Tellurs auf diese Weise bleibt also eine umständliche Arbeit. Frerichs hat nun aber gefunden, daß bei gleichzeitiger Verwendung von Jodkalium und Schwefeldioxyd, also indem man $SO_2$ in die jodkaliumhaltige Lösung leitet, das gesamte Tellur momentan abgeschieden wird. Um das Te besser abfiltrieren und auswaschen zu können, fällt man am besten in der Siedehitze; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt quantitative Abscheidung. (Neue Versuche haben ergeben, daß das auf die beschriebene Weise ausgefällte Tellur stets durch eine kleine Menge Tellurdijodid verunreinigt ist und daß deshalb die Resultate zu hoch ausfallen. Fr.)

Durch Reduktion mit sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung erhält man nach A. Gutbier[1]) das bisher unbekannte *Hydrosol des Tellurs*, d. h. die wasserlösliche Form des kolloiden Tellurs, sowohl in festem, als auch in flüssigem und äußerst haltbarem Zustande. Auch verdünnte Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure wirkten auf Tellurlösungen hydrosolbildend ein. Das gereinigte flüssige Tellurhydrosol existiert in einer braunen und einer blaugrauen, oft sogar stahlblau erscheinenden Modifikation. Das *Hydrosol des Selens* wurde von Gutbier ebenfalls dargestellt. Es zeichnet sich durch unbegrenzte Haltbarkeit aus und bildet, durch Dialysiren gereinigt, eine im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden Lichte blau fluoreszierende Flüssigkeit. Bei langsamem Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wird zuweilen das feste Hydrosol des Selens erhalten.

*Nachweis von Selen- und Tellurverbindungen.* Die biologische Methode Gosio's zum Nachweis des Arsens ist nach einer Arbeit von A. Maaßen[2]) nicht allein für letzteres, sondern auch für lösliche Selen- und Tellurverbindungen charakteristisch, da dieselben durch Schimmelpilze in eigenartig riechende Körper übergeführt werden. Der Geruch in den selenhaltigen Kulturen ist merkaptanartig, derjenige der tellurhaltigen unterscheidet sich dagegen in keiner Weise von den arsenhaltigen, er ist ebenfalls knoblauchartig. Nicht blos Penecillium brevicaule hat diese Eigenschaft, sondern auch andere Schimmelpilze und Bakterien. Bezüglich der Zusammensetzung der entstehenden flüchtigen Körper konnte Maaßen feststellen, daß die Kleinwesen die festen löslichen Selen- und Tellurverbindungen in leicht flüchtige Äthylverbindungen umwandeln.

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1902, 51, 91, 106; Pharm. Ztg. 1902, 980.
2) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh, 1902, 18, 475.

### Stickstoff.

Untersuchungen von O. Ruff[1]) über die *Existenz des Ammoniums* haben zwar auch jetzt noch nicht zur zweifellosen Entscheidung der Frage geführt, jedoch erhellt aus derselben, daß man es beim „Ammonium" = $NH_4$ kaum mit einem wirklichen Analogon der Alkalimetalle zu tun hat. Es dürfte vielmehr den leicht dissociierenden Alkaliammoniumverbindungen $K.NH_3$, $Na.NH_3$, $Li.NH_3$ als Wasserstoff-Ammonium $H.NH_3$ an die Seite zu stellen sein.

*Nachweis von Ammoniak.* G. Cockeroft[2]) weist darauf hin, daß beim Kochen von stickstoffhaltigen Substanzen mit Ätznatron häufig der Geruch von entwickeltem Ammoniak durch andere Gerüche verdeckt wird, zumal wenn nur wenig Ammoniak neben anderen flüchtigen Körpern gebildet wird. Um in solchen Fällen Ammoniak sicher nachzuweisen, empfiehlt er, die Operation am Rückflusskühler vorzunehmen und über der Öffnung des Kühlers ein in eine Kupfersulfatlösung eingetauchtes Papier anzubringen. Durch die intensive Blaufärbung des Papiers, auch bei Gegenwart geringer Mengen von Ammoniak, läßt sich dasselbe besser nachweisen, als nach den sonst gebräuchlichen Methoden.

*Über die Darstellung und die Eigenschaften des Sulfammoniums;* von Henri Moissan[3]). Flüssiges Ammoniak ist bei — 80° auf oktaedrischen, prismatischen und unlöslichen Schwefel ohne Wirkung. Bei — 38° reagiert dagegen das $NH_3$ mit dem unlöslichen, bei — 15,5° mit dem prismatischen und bei — 11,5° mit dem oktaedrischen Schwefel, wobei in allen 3 Fällen eine purpurrote Lösung entsteht. Bei + 20° enthält diese Lösung in Gegenwart überschüssigen Schwefels etwa 30 % des letzteren und zwar handelt es sich nicht um eine einfache Lösung von Schwefel, sondern um die Lösung einer Verbindung, des Sulfammoniums $(NH_3)nS$, in überschüssigem flüssigen Ammoniak. Das Sulfammonium löst sich in einer großen Anzahl von Flüssigkeiten, wie z. B. absolutem Alkohol, wasserfreiem Äther; diese Lösungen sind bei niedriger Temperatur beständig. Eine ammoniakalische Jodlösung wird durch überschüssiges Sulfammonium entfärbt, nach dem Verdunsten des $NH_3$ hinterbleibt eine zähe Masse, die rasch krystallinisch wird und die Reaktionen einer ammoniakalischen Jodschwefelverbindung zeigt. Geschmolzenes Selen reagiert mit der ammoniakalischen Sulfammoniumlösung nicht. Überschüssiges Calciumammonium bildet mit dem Sulfammonium ein in flüssigem $NH_3$ unlösliches, weißes Schwefelcalcium. Ist das Sulfammonium im Ueberschuß, so verwandelt sich die weiße Verbindung in schöne rote Krystalle eines Calciumpersulfids, welches im stande ist, sich mit überschüssigem $NH_3$ zu verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Quecksilber mit dem Sulfammonium eine krystallinische Verbindung, die

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 2604. 2) Chem. News 1901, 268.
3) Compt. rend. 132, 510—18.

schwarzes Schwefelquecksilber zurückläßt. Wasserfreies Calciumoxyd bildet mit dem Sulfammonium rote Krystalle und einen leicht dissociierbaren, festen Körper, Zinkoxyd orangegelbe, zerfließliche Krystalle. Chlornatrium und Bromnatrium werden in der Kälte durch das Sulfammonium nicht angegriffen. Wasserfreies Manganchlorür gibt eine krystallinische, gelbe Verbindung, Chlorblei kleine, gelbe Krystalle, die sich an der Luft unter gewöhnlichem Druck unter Schwärzung zersetzen. Quecksilberchlorid liefert eine dunkelgefärbte, in $NH_3$ unlösliche Verbindung, die sich an der Luft unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt. Zwischen 0° und + 20° entspricht der Schwefelgehalt der roten Sulfammoniumlösung der Formel $(NH_3)_2S.2NH_3$, bei — 23° der Formel $(NH_3)_2S.NH_3$. Die Verbindung ist leicht dissociierbar und besitzt die Fähigkeit, sich je nach der Temperatur mit einer wechselnden Anzahl von Ammoniakmolekülen zu vereinigen. Unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung vollständig dissociiert. In der Kälte vermag sie, wie aus dem Vorhergehendem ersichtlich ist, eine grosse Anzahl von einfachen und zusammengesetzten Körpern zu sulfurieren.

*Die Einstellung der Jodlösung mit Hydrazinsulfat* ist nach Versuchen von R. Stollé[1]), die sich zunächst auf die Titration von Hydrazin mittelst volumetrischer Jodlösung bezogen, sehr wohl in Erwägung zu ziehen. Diese titrimetrische Bestimmung von Hydrazin sowohl in Hydrazinhydrat wie in Hydrazinsalzen gelingt mit volumetrischer Jodlösung ausserordentlich einfach unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbikarbonat, wobei Umsetzung im Sinne der Gleichung $NH_2.NH_2 + 2J_2 = N_2 + 4HJ$ stattfindet, also auf ein Molekül Hydrazin bezw. Hydrazinsalz 4 Atome Jod verbraucht werden. Man titriert unter Zusatz von Stärke und Bikarbonat bis zu nicht mehr verschwindender Violettfärbung. Gegen Ende der Titration tritt die Entfärbung langsam ein; erst wenn die Violettfärbung 2—4 Minuten lang bestehen bleibt, ist die Titration als beendigt anzusehen. Der nächste Tropfen Jodlösung bewirkt dann Blaufärbung. Umgekehrt läßt sich reines Hydrazinsulfat auch zur Einstellung einer Jodlösung verwenden, wobei die übliche Thiosulfatlösung unter Umständen entbehrlich wird. Da Hydrazinsulfat außerdem mit Methylorange als Indikator zum Einstellen von Alkalilösungen verwandt werden kann, $2N_2H_4H_2SO_4 + 2KOH = (N_2H_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$ die Reindarstellung infolge der Schwerlöslichkeit auch keine Schwierigkeiten bereitet, dürfte seine Verwendung als Urtitersubstanz in Erwägung zu ziehen sein. Bezüglich der Haltbarkeit der wässrigen Lösungen ist zunächst festgestellt, daß dieselben innerhalb von vier Wochen ihren Titer nicht geändert haben. Der Wirkungswert des Hydrazinsulfats gegenüber dem von Kaliumbichromat, Kaliumbijodat muß dagegen erst durch eine größere Zahl von mit der nötigen Sorgfalt neben einander angestellten Versuchen bestimmt werden.

1) Journ. f. prakt. Chem. 1902, Nr. 18 u. 19; Pharm. Ztg. 1902, 887.

**Phosphor.**

*Der rote Phosphor* ist nach den Untersuchungen Schenck's[1] ein Polymerisationsprodukt des weißen Phosphors. Er erkannte aus den in bestimmten Zeitintervallen abgeschiedenen Mengen von rotem Phosphor aus der erhitztem Lösung von weißem Phosphor in Phosphortribromid, daß die Umwandlung eine bimolekulare Reaktion ist, daß sich an der Bildung eines Moleküls roten Phosphors zwei Moleküle des weißen beteiligen. Die Allotropie des Phosphors ist also keine Polymorphie, sondern eine Polymerie. Daraus folgt jedoch nicht, daß dem roten Phosphor die Molekularformel $P_8$ zukommt, sondern es ist anzunehmen, daß zuerst sich eine sehr labile Verbindung $P_8$ bildet, die sich sehr schnell höher polymerisiert.

*Nichtexistenz des Phosphorsuboxyds.* Aus ihren ausführlichen Untersuchungen ziehen Burgeß und Chapmann[2]) folgende Schlüsse: 1. Ein Phosphorsuboxyd $P_4O$ existiert nicht; es ist niemals dargestellt worden, weil der Gehalt an Phosphor veränderlich ist und weil die letzte Substanz, welche man als $P_4O$ beschrieben hat, andere Elemente neben Phosphor und Sauerstoff enthält, indem Wasserstoff in beträchtlicher Menge vorhanden ist. 2. Die als $P_4O$ beschriebene Substanz ist unreiner roter Phosphor, weil die Eigenschaften beider dieselben sind und weil direkte Analysen gezeigt haben, daß die Verunreinigungen in dem vermeintlichen Suboxyd (wenn man es als roten Phosphor betrachtet) derart sind, daß sie von der Darstellung herstammend erachtet werden können.

*Über die Darstellung des Phosphoroxyduls* von A. Besson[3]). Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Michaelis, Pietsch und Arend über die niederen Oxyde des Phosphors und die in derselben von diesen Autoren erhobenen Zweifel an der Existenz des vom Verf. vor einigen Jahren beschriebenen Phosphoroxyduls $P_2O$ veranlaßten diesen, seine früheren Versuche zu wiederholen. Die nach der Methode von Michaelis ausgeführten Analysen ergaben Werte, die gut auf die Formel $P_2O$ stimmten.

*Phosphortetroxyd.* Von C. A. West[4]) bei 1400° ausgeführte, gleichmäßige Dampfdichtebestimmungen führten zu dem Ergebniss, daß dem Phosphortetroxyd die Molekularformel $P_8O_{16}$ zukommt.

*Acidimetrie der Phosphorsäure durch Baryt, Strontian und Kalk* von J. Cavalier[5]). In Gegenwart von Methylorange ist der neutrale Punkt erreicht, wenn auf 1 Mol. $H_3PO_4$ $^1/_2$ Mol. Base zugesetzt ist; der Farbenumschlag ist am schärfsten bei mittlerer Verdünnung ($^1/_{50}$ Normal) — verwendet wurden $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ Normallösungen der 3 Basen und eine $^1/_5$ Normal-$H_3PO_4$-Lösung — zu erkennen. Auf Zusatz von $^1/_{10}$ Barytlösung entsteht in der

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 49. 2) Ebenda 1901, Rep. 326.
3) Compt. rend. 132, 1556. 4) Chem.-Ztg. 1902, 108.
5) Compt. rend. 132, 1330—31.

verdünnten Säure ein gelatinöser Niederschlag, der durch Rühren wieder in Lösung gebracht werden muß; bei Benutzung konzentrierterer Lösungen ist dies nicht mehr möglich. An Stelle von Methylorange kann auch o-Nitrophenol verwendet werden. — In Gegenwart von Phenolphthaleïn erfolgt der Farbenumschlag durch Barytlösung scharf nach Zusatz von 1 Mol. Base zu 1 Mol. Säure, vorausgesetzt, daß der zunächst entstehende, gelatinöse Tribaryumphospatniederschlag genügend Zeit hatte, in das krystallinische Dibaryumphosphat überzugehen. Eine $^1/_{10}$ Strontianlösung verhält sich wie die gleich starke Barytlösung, dagegen sind verdünntere Strontianlösungen besser zu vermeiden. Durch Kalkwasser ist die gleiche Titration weniger gut ausführbar. War im Augenblick des Farbenumschlags des Phenolphthaleïns der Übergang des gelatinösen Tribaryumphosphats in das krystallinische Dibaryumphosphat noch nicht beendigt, so wird das Resultat ungenau. Das Gleiche ist der Fall, wenn rasch übersättigt und der Alkaliüberschuß darauf zurücktitriert wird. In diesem Fall erfolgt der Farbenumschlag des Phenolphthaleïns bei Barytlösung je nach dem Verdünnungsgrade der Lösung nach Zusatz von 1,08 bis 1,25 Mol., bei Strontianlösung bei Zusatz von 1,30 bis 1,40 Mol. und bei Kalkwasser nach Zusatz .von 1,40 bis 1,52 Mol. Base. Titriert man mittelst $^1/_{100}$ Kalkwasser ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, so tritt der Farbenumschlag des Phenolphthaleïns ziemlich scharf in dem Augenblick ein, wo alle 3 Wasserstoffatome der $H_3PO_4$ gesättigt sind.

*Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure der Phosphate;* von J. A. Muller[1]). Die Einstellung der Uranlösung erfolgt häufig mit Hilfe einer Lösung aus krystallisiertem Natriumphosphat. Die Leichtigkeit, mit der dieses Salz Wasser verliert, macht jedoch häufig die Genauigkeit der Einstellung zweifelhaft. Das Doppelsalz $PO_4HNaNH_4 . 4H_2O$ ist in dieser Beziehung bedeutend beständiger; völlig beständig dagegen ist das Dicalciumphosphat $(PO_4)_2H_2Ca_2 . 4H_2O$, das in Form einer salpetersauren Lösung vom Verf. zum Einstellen der Uranlösung empfohlen wird. Um dieses krystallisierte Dicalciumphosphat darzustellen, versetzt man eine verdünnte Chlorcalciumlösung langsam mit einer verdünnten, kalten Dinatriumphosphatlösung, bis das Ca fast völlig gefällt ist, wäscht den anfangs gelatinös ausfallenden, aber rasch krystallinisch werdenden Niederschlag aus und trocknet ihn bei 70°. — Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Zitronensäuremagnesiaverfahren ist zu beachten, daß der erste Ammonikmagnesiaphosphatniederschlag eine geringe Menge Kalk enthält. Man muß den abfiltrierten Niederschlag wieder in Salpetersäure lösen, zur Lösung ein wenig Zitronensäuremagnesiamischung und Chlorammonium, dann Ammoniak zusetzen, den Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrieren und mit ammoniakalischem Wasser auswaschen. Andererseits kann der auf Zusatz von Magnesiamixtur zur ammoniakalischen

1) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 1000—2.

Phosphormolybdänsäurelösung entstehende Niederschlag etwas Molybdänsäure enthalten, die man durch Wiederauflösen des Niederschlags in Salzsäure und Wiederausfällen mit $NH_3$ in Gegenwart von wenig Magnesiamixtur entfernt.

*Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten;* von N. Schoorl und Mej. J. Knipars [1]. Die Verff. besprechen die zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure von Neumann vorgeschlagene Methode. Die salpetersaure Auflösung einer Menge Phosphat, welche ungefähr 50 mg Phosphorsäure enthält, wird mit Wasser zu etwa 150 ccm verdünnt und in einem Erlenmeyerschen Kolben aus Jenaer Glas von 600 ccm Inhalt gegeben, dann nach Zusatz von 50 ccm einer 50%igen Ammoniumnitratlösung auf dem Wasserbade zu 70—80° erwärmt. Darauf werden 40 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung zugesetzt und der Kolben vom Wasserbade genommen. Nach vollkommener Abkühlung und wenn der Niederschlag sich gehörig gesetzt hat, wird die Flüssigkeit durch ein mit kochendem Wasser befeuchtetes Filter gegossen, der Niederschlag mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert und ein zwischen Filter und Trichterwand gebrachtes Stückchen Lackmuspapier nicht rot gefärbt wird. Niederschlag und Filter werden nun in den ursprünglicken Kolben zurückgebracht, 100 ccm Wasser zugefügt und aus der Bürette soviel $^n/_2$ Natronlauge, daß der gelbe Niederschlag vollständig gelöst wird, und überdies noch 5 bis 6 ccm der Lauge. Nach Hineinwerfen eines Platinbleches wird der Kolben mit einem rechtwinkelig gebogenem Glasrohr geschlossen (um eine Einwirkung der Kohlensäure, des Verbrennungsproduktes der Gasflamme zu verhüten) und so lange gekocht, bis sämtliches Ammoniak verflüchtigt ist. Nach dem Abkühlen wird Phenolphthaleïn als Indikator zugesetzt und mit $^n/_2$-Salzsäure bis zum letzten Verschwinden der Rosafärbung zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_2$ Natronlauge mit 1,268 multipliziert geben die Anzahl Milligramme Phosphorsäure. 1,268 ist ein von Neumann empirisch gefundener Faktor, indem bekannte gewichtsanalytisch gefundene Mengen durch die Titration bestimmt wurden. Er hat die Zusammensetzung des Niederschlages nicht angegeben, die Reaktion dürfte aber nach der Formel verlaufen: $3(NH_3)PO_4 . 13MoO_3 + 28NaOH = Na_2HPO_4 + 13Na_2MoO_4 + 15H_2O + 3(NH_3)$, denn dabei kommt $^1/_2 P_2O_5 = 71$ mg für Rechnung von 28 Äquivalenten Natron in 1 ccm. $^n/_2$ Natronlauge, entspricht also $\frac{71}{2 \times 28} = 1{,}268$ mg $P_2O_5$.

*Die Jodometrie von Hypophosphiten und Hypophosphaten;* von E. Rupp und Finck [2]. In ähnlicher Weise wie die phosphorige Säure [3] lassen sich nach neuen Untersuchungen der Verff. auch die unterphosphorige Säure und die Unterphosphorsäure auf jodo-

1) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 8. 2) Arch. d. Pharm. 1902, 663.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 3691.

metrischem Wege bestimmen. Für Calcium hypophosphorosum geben die Verff. folgende Vorschrift zur Titration an. Man löse in einen 100 cc Kolben 1,5 g des Präparates in Wasser auf und fülle bis zur Marke an. Sodann spüle man 5 cc der Lösung mit etwas Wasser in ein Glasstöpselglas von ca. 200 cc und gebe 50 cc $^{n}/_{10}$ Jodlösung nebst 5 cc verdünnter Schwefelsäure hinzu. Nachdem man 12—15 Stunden am dunklen Orte bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wird portionenweise mit Natriumbikarbonat versetzt derart, daß nach beendeter Kohlensäureentwicklung nochmals ca. $^{1}/_{2}$ g hinzugefügt wird. Nach weiteren 2 Stunden wird mit $^{n}/_{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert. Es sollen hiervon nicht mehr als 15,5 cc erforderlich sein. (Theoretisch sind für die angewandte Menge reines Calciumhypophosphat 35,3 cc $^{n}/_{10}$ Jodlösung erforderlich.)

*Phosphorsesquisulfid und sein Verhalten bei dem Mitscherlichschen Phosphornachweis;* von Clayton[1]). In reinem Zustande ist das Phosphorsesquisulfid $P_4S_3$ ein zitronengelber, krystallinischer, fester Körper, riecht stark nach Schwefelwasserstoff, ist bei 15° in 1,6 Teilen Schwefelkohlenstoff löslich und entzündet sich an der Luft bei etwa 100°. Reines Phosphorsesquisulfid gibt mit der Mitscherlichschen Prüfungsmethode keine Reaktion.

## Arsen.

*Über den Einfluss des Lichtes auf die Oxydation von Arsen bei feuchter Luft;* von Panzer[2]). Verf. berichtet über die Einwirkung des Lichtes auf Arsenspiegel, welche im Sonnenlicht bei Gegenwart von feuchter Luft mit der Zeit verschwinden. Waren die Arsenspiegel in Glasröhren mit trockenem Wasserstoff oder mit über Phosphorsäureanhydrid getrockneter Luft eingeschlossen, so konnte die Belichtung $^{1}/_{2}$ Jahr fortgesetzt werden, ohne daß das Arsen oxydiert wurde. Es handelt sich dabei um die Oxydation zu arseniger Säure, sodaß bei dem „Verschwinden" der Arsenspiegel ein feiner weißer Belag zurückbleibt. Bei einigen wurde auch ein feiner grauer Rückstand beobachtet, herrührend vielleicht von amorphem Arsen, das angeblich gegen feuchte Luft widerstandsfähig ist.

*Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure;* von E. Seybel und H. Wikander[3]). Die Methode beruht auf der Schwerlöslichkeit des Arsentrijodids in den genannten Säuren. Beim Anstellen der Reaktion muß die Salzsäure möglichst konzentriert, die Schwefelsäure am besten von 42° Bé. sein. Gleichgültig ist es, ob das Arsen in Form von arseniger Säure oder als Arsensäure vorliegt. Man verfährt bei Ausführung der Methode folgendermaßen: Einige Kubikzentimeter Salzsäure werden mit einigen Tropfen konzentrierter Jodkaliumlösung versetzt, worauf bei einem Gehalt von etwa 0,05 g $As_2O_3$ und darüber im Liter ein deutlich gelber Niederschlag von $AsJ_3$ ent-

1) Chem.-Ztg. 1902, 588. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 1035.
3) Chem.-Ztg. 1902, 50.

steht. Bei 0,01 g $As_2O_3$ pro Liter tritt noch eine gelbe Trübung ein. In Schwefelsäure zeigt sich dieselbe Empfindlichkeit, nur sei noch erwähnt, daß bei reiner Schwefelsäure von 45° Bé. nach längerem Stehen auch eine gelbe Färbung von Jod eintritt, bei Anwesenheit von 0,01 g $As_2O_3$ pro Liter ist aber eine deutliche Trübung wahrnehmbar. Bei genügendem Zusatz von Wasser verschwindet in beiden Säuren der Niederschlag des Jodids. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen: $As_2O_3 + 6HCl + 6KJ = 2AsJ_3 + 6KCl + 3H_2O$, — $As_2O_5 + 10HCl + 10KJ = 2AsJ_5 + 10KCl + 5H_2O$, — $AsJ_5 = AsJ_3 + J_2$. Von den Verunreinigungen der Salzsäure wirken nur freies Chlor und Eisenchlorid auf die Reaktion hindernd, da sie Jod frei machen, dasselbe ist der Fall bei stark nitrosen Schwefelsäuren. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure kann man die Fällung des Bleies in Schwefelsäure als Jodblei verhindern. Quecksilber, welches in der Schwefelsäure öfters vorhanden ist, läßt sich nach dieser Methode dadurch nachweisen, daß es nach Zusatz von Wasser nach der Fällung des Arsens als roter Niederschlag von Quecksilberjodid ausfällt.

*Der qualitative Nachweis von Arsen durch Jodkalium* nach Seybel und Wikander hat, wie Arnold und Mentzel[1]) nachwiesen, in der angegebenen Form nur bedingten Wert. Die Reaktion läßt sich in der vorgeschriebenen Weise und in der angegebenen Schärfe nur in Salzsäure von über 22 % Chlorwasserstoff ausführen. Mit der Abnahme des Chlorwasserstoffgehaltes sinkt die Intensität der Reaktion beträchtlich, so daß z. B. in dem offizinellen Acid. hydrochloric. dilut. selbst die 15fache Menge Arsen nicht mehr als Niederschlag nachweisbar ist, weil das gebildete Arsentrijodid sich in Wasser leicht löst. Die Bildung des Jodarsens zum Arsennachweis läßt sich aber verwerten, wenn man statt in wässriger Lösung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in schwefelsäurehaltiger Lösung arbeitet. Dadurch gelingt es, außer in Salzsäure von jeder Konzentration auch in Phosphorsäure, Essigsäure, selbst im Wasser Arsen im Verhältnis von 1:40000 noch deutlich zu erkennen, außerdem noch in einer großen Anzahl anderer Körper, wie in der Originalarbeit näher ausgeführt wurde.

*Fehlerquellen bei der Ermittlung von Arsen* nach der Selmischen Methode bieten nach Versuchen von G. Giudice[2]) vornehmlich die Gummipfropfen und -Röhren bei den Apparaten. Enthalten dieselben nämlich Schwefelantimon, was nicht selten vorkommt, so wird Antimon in nicht unbeträchtlicher Menge in die abgekühlte Vorlage mit dem Arsentrichlorid fortgerissen, auch wenn die Temperatur des Ölbades, in welches die Retorte und die erste Vorlage eintauchen, nicht 130° übersteigt; die aus dem Destillate erhaltenen angeblichen Arsenspiegel können daher im Ganzen oder zum Teil aus Antimon bestehen. Die Ver-

1) Pharm. Ztg. 1902, 101.
2) Gazz. chim. ital. 1902, 32, 1. Vol. 164.

bindungen der verschiedenen Teile des Apparates sollten daher durch Korkstopfen bewirkt und Gummipfropfen vermieden werden. Enthalten die der Untersuchung unterworfenen Materialien Antimonverbindungen, so geht Antimon nebst dem Arsen in die abgekühlte Vorlage über, wenn die Retorte und die Vorlage bis 130° erwärmt werden. Diese Fortführung des Antimons findet dagegen nicht statt, und keine Spur desselben ist neben Arsen in der Vorlage auffindbar, wenn die Temperatur des Ölbades 115° nicht übersteigt. Quecksilber- und Zinnverbindungen verursachen keine Störung, da dieselben auch bei 130° nicht mitgerissen werden und in der Retorte bleiben.

C. Mörner[1]) berichtete über ein Verfahren zur *quantitativen Bestimmung geringer Arsenmengen.* Arsentrisulfid wird in alkalischer Lösung bei der Berührung mit Chamäleonlösung im Überschuß schon bei Zimmertemperatur vollständig und momentan zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydiert. Diese Oxydationsprodukte bleiben unverändert, falls das Reaktionsgemisch gleich mit Schwefelsäure angesäuert wird und die Umsetzung entspricht dann folgender Gleichung: $5\,As_2S_3 + 28\,KMnO + 27\,SO_3 = 5\,As_2O_5 + 14\,K_2SO_4 + 28\,MnSO_4$. Der Permanganatüberschuß kann dann mit Oxalsäure zurücktitriert werden. Die Ausführung geschieht nach M. am besten wie folgt: Man läßt die alkalische (0,5 % Kalilauge) Arsentrisulfidlösung in einen kleinen mit 25 ccm $^n/_{100}$ Permanganatlösung beschickten Kolben einfließen. Nach Mischen des Inhalts mittelst einfacher Umschwenkung und Zusatz von 5 ccm 5%iger Schwefelsäure, sowie der erforderlichen Menge $^n/_{100}$ Oxalsäurelösung, wird die Flüssigkeit bis zur Entfärbung erwärmt und mit $^n/_{100}$ Permanganatlösung endgültig titiert. Die bei der Schlußtitrierung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $^n/_{100}$ Permanganatlösung mit 0,0536 multipliziert, gibt die Arsenmenge in Milligrammen an.

*Zur kolorimetrischen Bestimmung des Arsens* hat J. Mai[2]) eine verhältnismäßig einfache und schnelle Methode ausgearbeitet, die auf der Überführung des Arsens in Arsenchlorür und Verwandlung des letzteren in Arsentrisulfid beruht. Das Arsentrioxyd bezw. das zu prüfende Präparat wird mit konzentrierter Salzsäure (1,19 spez. Gew.) in einem dickwandigen breiten Reagenzglase vorsichtig erwärmt und das Arsenchlorür langsam überdestilliert, während durch ein Glasrohr ein regelmäßiger Strom von Kohlensäure eingeleitet wird, die man im Kippschen Apparate entwickelt und durch konzentrierte Schwefelsäure trocknet. Die Gase (Kohlensäure, Salzsäure, Arsenchlorür) gehen durch eine U-förmige, etwas nach oben gebogene Glasröhre in ein sich erweiterndes Glasgefäß, das einen Glasaufsatz darstellt, wie er bei der Goochschen Filtration in den Laboratorien gebräuchlich ist. Der untere Rand wird innen mit einer dünnen Vaselinschicht bedeckt, um ein

1) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 41, 397. 2) ebenda, Heft 6; Pharm. Ztg. 1902, 716. Abbld.

Heraufkriechen der Flüssigkeit zu verhüten. An der Mündung wird mittelst eines Kautschukringes ein Tuch in feuchtem Zustand angelegt. In eine Krystallisierschale wird frisch bereitetes, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gegeben. Die Schale stellt man so ein, daß das Tuch durch Adhäsion mit seiner ganzen Fläche benetzt wird. Man erwärmt nun das Reagenzglas mit ganz kleiner, leuchtender Flamme, so daß die Säure wenig ins Sieden kommt. Bald bemerkt man auf der inneren Fläche des Tuches einen gelben Anflug, der je nach der Menge des Arsens an Intensität zunimmt. Gegen Ende der Operation kann die Temperatur etwas gesteigert werden, bis alle verfügbare gasförmige Salzsäure entwichen ist; ein Überdestillieren wässriger Salzsäure ist dagegen unbedingt zu vermeiden, da hierdurch ein Aufschwemmen des Schwefelarsens zu befürchten ist. Die Dauer des Versuches soll eine Stunde nicht überschreiten; ein unnötiges in die Länge Ziehen hat nur den Nachteil im Gefolge, daß der Spiegel ein wenig in das Tuch eingepreßt wird. Nach Beendigung des Versuchs entfernt man ohne Unterbrechung die Krystallisierschale mit dem Schwefelwasserstoffwasser, nimmt das Tuch vorsichtig ab und läßt den Beschlag an der Luft trocknen. Um zu verhindern, daß die Kohlensäure infolge Verstopfung der Poren durch Arsentrisulfid nicht mehr zirkulieren kann, wird das Tuch mit einigen feinen Nadelstichen versehen. Mit Hilfe einer Probeskala ist dann aus der Intensität der Gelbfärbung die Menge des vorhanden gewesenen Arsens annähernd zu bestimmen.

*Über das Arsensäureanhydrid und seine Hydrate;* von V. Auger[1]). Das Arsensäureanhydrid und seine Hydrate sind bereits von verschiedenen Autoren studiert worden. Nach Kopp verliert das Arsensäurehydrat $(AsO_4H_3)_2H_2O$ auf dem Wasserbade das Mol. Wasser und geht dabei in $AsO_4H_3$ über. Dieses verwandelt sich bei 140—180° in das Pyrohydrat $As_2O_7H_4$, bei 206° in das Metahydrat $AsO_3H$ und bei Dunkelrotglut in das Anhydrid. Nach Joly wiederum geht eine Arsensäurelösung bei 110° in das Hydrat $As_4O_{13}H_6$ über. Verf. hat die verschiedenen Angaben nachgeprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Wird eine Arsensäurelösung 3 Tage lang auf einer Temperatur von 63° gehalten, so geht sie in das Hydrat $As_4O_{13}H_6$ über, das bis 164° beständig bleibt und von da ab sich langsam in das Anhydrid verwandelt. Bei 180° ist die Anhydridbildung eine vollständige. Ein weiteres Hydrat zwischen $As_4H_6O_{13}$ und $As_2O_5$ existiert nicht. Das Hydrat $(AsO_4H_3)_2H_2O$ scheidet, wenn es in überschmolzenem Zustande erhalten wird, ein weißes, krystallinisches Pulver ab, zugleich zeigt die überstehende Flüssigkeit die Zusammensetzung $AsO_4H_3 \cdot H_2O$. Die erwähnte krystallinische Abscheidung, die Joly für das Metahydrat $AsO_3H$ hielt, ist nicht dieses, sondern das oben erwähnte Hydrat $As_4O_{13}H_6$. Das Arsensäureanhydrid $As_2O_5$ ist bis 400° beständig, verliert aber bereits

1) Compt. rend. 134, 1059—61.

vor seinem Schmelzpunkt Sauerstoff und enthält in geschmolzenem Zustande mindestens 50 % $As_2O_3$. Entgegen den Angaben von Bergmann, Herapath und Karsten besitzt reines $As_2O_5$ das spez. Gew. 4,3, sodaß die Werte 3,4—3,7 dieser Autoren auf $As_2O_3$-haltiges Anhydrid zurückzuführen sind.

Über die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure;* von Le Roy Mac Cay[1]). Bei raschem Einleiten eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff geht die Umbildung nach folgenden Gleichungen stufenweise vor sich: $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$, — $H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O$, — $H_3AsO_2S_2 + H_2S = H_3AsOS_3 + H_2O$, — $H_3AsOS_3 + H_2S = H_3AsS_4 + H_2O$, — $2\,H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3\,H_2S$. Streicht dagegen das Gas langsam durch die Lösung, so machen sich Nebenreaktionen geltend; die Zwischenprodukte, Monosulfoxyarsensäure, Disulfoxyarsensäure u. s. w. zerfallen in arsenige Säure und Schwefel: $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$, — $2\,H_3AsO_3S + 3\,H_2S = As_2S_5 + 6\,H_2O$, — $2\,H_3AsO_3S = 2\,H_3AsO_3 + 2\,S$, — $2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$, — $6\,H_3AsO_2S_2 = As_2S_5 + As_2S_3 + 4\,S + 2\,H_3AsO_3 + 6\,H_2O$.

*Über die Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf Schwefelarsen;* von L. Vanino und C. Griebel[2]). Zur Trennung von Arsensulfid von den Sulfiden des Antimons und des Zinns wird bekanntlich Ammoniumkarbonat benutzt, welches Arsensulfid löst, während die Sulfide des Antimons und Zinns ungelöst bleiben. Die Angaben der Lehrbücher weichen jedoch darin von einander ab, ob aus dieser Lösung durch einfaches Ansäuern sämtliches Arsen als Sulfid ohne weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoff wieder gefällt wird, oder ob Zusatz von $H_2S$ zur vollständigen Fällung notwendig ist. Aus den genauen Versuchen geht nun hervor, daß bei Gegenwart von viel Wasser in verschlossener Flasche die Fällung des Arsens eine vollständige ist, da der gebildete $H_2S$ absorbiert wird, während bei wenig Wasser die Fällung eine unvollkommene bleibt. Man muß also entweder bei Gegenwart von viel Wasser in verschlossener Flasche die Zersetzung vornehmen oder unter Zusatz von $H_2S$.

## Antimon.

*Zum Nachweis von geringen Mengen Antimon in Arsen* gibt Denigès[3]) folgende 2 Methoden an. 1. Zinnmethode. Taucht man in die salzsaure (1 : 4) Lösung des antimonhaltigen Produktes in einer Platinschale einen die Schale berührenden Zinnstreifen ein, so wird das Antimon sofort als brauner Fleck niedergeschlagen, wenn seine Menge nicht weniger als 1 mg in 1 ccm Lösung beträgt. In einer gleichen Lösung von Arsensäure entsteht erst ein Niederschlag, wenn die Menge des Arsens mindestens 5 mg in 1 ccm Lösung beträgt, und die Eintauchezeit des Zinns über eine

1) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 36—50.
2) Ztschr. analyt. Chem. 1901, 40, 589.
3) Chem.-Ztg. 1901, 1003.

halbe Stunde ausgedehnt wird. Zur quantitativen Bestimmung muß man mit Vergleichslösungen von bekanntem Gehalte arbeiten. 2. Verfahren mit Cäsiumsalzen. Zu diesem Zwecke benutzt man ein Reagenz aus 1 g Kaliumjodid und 3 g Cäsiumchlorid in 10 ccm Wasser, indem man auf einem Objektträger zu einem Tropfen des Reagenz einen Tropfen der sauren Antimonlösung (mit höchstens 1 mg Sb. in 1 ccm) zusetzt und nach einigen Minuten unter dem Mikroskope beobachtet. Es entstehen je nach ihrer Dicke gelbe oder granatrote hexagonale Tafeln, die häufig sternförmig gruppiert sind und aus Antimoncäsiumjodid bestehen.

*Darstellung von Antimonwasserstoff.* Die bekannten Methoden lieferten keine gute Ausbeute. Nach A. Stock und W. Doht[1]) erhält man sehr befriedigende Ergebnisse, wenn man auf Antimonmagnesiumlegierungen Säuren einwirken läßt. Am besten eignet sich eine Legierung von 67 % Magnesium und 33 % Antimon. Fein gepulvertes Antimon und Magnesium verbinden sich bei mäßigem Erhitzen unter Glüherscheinung. Die Legierung wird in kleinen Portionen in die mittelst Kältemischung gut gekühlte verdünnte Salzsäure eingetragen. Aus dem Gasgemisch ($H_3Sb$ und H) wird durch Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd, Kondensation mit flüssiger Luft und Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffes der letztere vollständig rein erhalten. Der Schmelzpunkt von $H_3Sb$ liegt bei —88°, der Siedepunkt bei —17°. Der gasförmige Antimonwasserstoff hält sich in gut gereinigten, von Alkali befreiten und sorgfältig getrockneten Gläsern lange unverändert. Über die chemischen Eigenschaften des reinen Antimonwasserstoffgases werden die Verf. demnächst berichten.

*Über die Antimonsäuren;* von A. E. Delacroix[2]). Nach dem Verfahren von Senderens erhält man ein gelatinöses, schwer auszuwaschendes Antimonhydrat. Durch folgende Abänderung des Verfahrens gelangt man zu einem pulverförmigen, leicht zu behandelnden Produkt. Man erhitzt eine Lösung von 1 kg Antimontrichlorid in 1 l Salzsäure (D. 1,19) auf 100°, setzt 250 ccm Salpetersäure (D. 1,38) so rasch wie möglich hinzu und behandelt einen aliquoten Teil der erkalteten Lösung mit Wasser. — Zwecks Darstellung von Tetraantimonsäure rührt man das Hydrat mit 50° warmem Wasser an, verteilt nach 4 bis 5 Minuten die fast klare Flüssigkeit in kleine Gefäße und kühlt sie rasch ab. Das Produkt enthält keine Triantimonsäure. — *Wirkung der Alkalien und Erdalkalien auf die Triantimonsäure:* Die Neutralisation dieser Säure durch NaOH in Gegenwart von Phenolphthaleïn erfolgt im Verhältnis der Formel $(Sb_2O_5)_3(Na_2O)_2$, die durch KOH im Verhältnis der Formel $(Sb_2O_5)_3K_2O$. Das sich beim Gefrierenlassen der Lösung abscheidende Salz kann als das Doppelsalz $(Sb_2O_5)_3K_2O.(Sb_2O_5)_3(K_2O)_2$ aufgefaßt werden. Wird

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 2270.
2) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 288-89.

die, wie eben erwähnt, durch KOH neutralisierte Lösung zum Sieden erhitzt, so wird sie wieder sauer. Durch abwechselndes Neutralisieren und Kochen gelangt man schließlich zu einem der Formel $(Sb_2O_5)_3(K_2O)_2 . 2Sb_2O_5 . K_2O$ entsprechenden neutralen Punkt. Die durch LiOH in der Hitze neutralisierte Lösung scheidet nach einigen Stunden hexagonale Tafeln von der Zusammensetzung $Sb_2O_5Li_2O$ ab. Bei der Neutralisation mittelst $NH_3$ gibt kein Indikator ein scharfes Resultat. Die Neutralisation durch $Ba(OH)_2$ in Gegenwart von Phenolphthaleïn führt in der Kälte zur Formel $(Sb_2O_5)_5(BaO)_4$, in der Siedehitze zur Formel $(Sb_2O_5)_{10}(BaO)_9$. Das erstere Verhältnis stellt sich auch bei längerer Einwirkung eines großen Überschusses von Baryumacetat ein. In Gegenwart von Luteol und Perezol tritt die neutrale Reaktion bei dem Punkte $(Sb_2O_5)_3(BaO)_2$ ein. Mit Strontian und Kalk verlaufen die Reaktionen noch langsamer, als beim Baryt; sie sind wenig scharf, scheinen aber untereinander identisch zu sein. In Gegenwart von Methylorange verläuft bei den Erdalkalien die Reaktion, wie in Gegenwart von Luteol.

*Über den Mineralkermes;* von K. Feist[1]). Verf. hat die krystallinische Verbindung, welche in dem mit Hilfe von Sodalösung hergestellten Mineralkermes enthalten ist und welche nach E. Schmidt im wesentlichen aus Natriumpyroantimoniat bestehen soll, einer Untersuchung unterworfen und fand die Angabe Schmidts bestätigt. Bei Verwendung von Kaliumkarbonat anstelle von Soda ist der Kermes frei von Krystallen.

## Wismut.

*Volumetrische Bestimmung von Wismutsalzen.* Bei seinen Arbeiten über die Chromate des Wismuts ist es P. Godfrin[2]) gelungen, der langen Reihe dieser Salze noch drei neue hinzuzufügen. Es sind dies $9Bi_2O_3 . CrO_3$ von rotgelber Farbe wie das Oxyjodid, ferner $Bi_2O_3 . 2CrO_3, 2H_2O$ von hell oranger Farbe und schließlich $33Bi_2O_3 . 8CrO_3$ von orangegelber Farbe. Letzteres Salz nun läßt sich trotz seiner etwas komplizierten Zusammensetzung zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts in folgender Weise heranziehen; Man verwandelt das zu prüfende Salz zunächst in Nitrat und fällt die konzentrierte Lösung desselben durch überschüssiges Kaliumchromat (1 : 10 gelöst). Darauf fügt man überschüssige 10%ige Kalilauge zu und erhitzt unter Umrühren zum Sieden, bis der Niederschlag sich schwärzlich rot gefärbt hat. Man filtriert denselben dann ab, wäscht gut aus und bestimmt die vorhandene Chromsäure auf Grund der Menge des bei Gegenwart von Salzsäure und Jodkalium frei gewordenen Jods nach folgender Formel: $33Bi_2O_3 . 8CrO_3 + 246HCl + 222KJ = 66BiJ_3 + 123H_2O + 4Cr_2Cl_6 + 222KCl + 24J$. Das Jod wird mit Thiosulfat gemessen. Diese Methode soll auch bei Gegenwart von Blei anwendbar sein, da chromsaures Blei in Kalilauge löslich ist.

1) Arch. d. Pharm. 1902, 241.
2) Bull. Sc. pharm. 1902, Nr. 5; Pharm. Ztg. 1902, 447.

*Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts* gelingt nach Brunck[1]) unter Verwendung der Winklerschen Drahtnetzkathode, wenn man die salpetersaure Lösung, deren Säuregehalt das 20- bis 25 fache des Metalles betragen kann, jedoch die Konzentration von 2 % nicht wesentlich übersteigen soll, auf 70 bis 80° C. erhitzt und unter allmählichem Erkalten bei einer Maximalspannung von 2 Volt elektrolysiert. Die Stromdichte richtet sich nämlich nach der Konzentration der Wismutionen. Sind in 100 ccm Lösung mehr als 0,1 g Metall, so kann die Stromdichte 0,5 Amp. betragen, sind jedoch weniger als 0,05 g gelöst, so darf man nicht über 0,1 Amp. hinausgehen. Die Lösung darf daher nicht unnötig verdünnt werden. Durch das anfängliche Anwärmen wird der Widerstand soweit herabgedrückt, daß man trotz der niedrigen Spannung kräftige Ströme erhält; beim Erkalten nimmt der Widerstand allmählich zu und vermindert so die Stromstärke immer mehr, sodaß man dadurch eine mehrmalige Stromregulierung erspart. Das Metall schlägt sich als hellgrauer, dichter fest haftender Niederschlag mit rötlichem Stiche ab. Wismut und Blei nebeneinander zu bestimmen, ist nicht gelungen.

*Radioaktives Wismut, das sogen. Polonium,* welches zuerst im Jahre 1898 von dem Ehepaar Curie in der Pechblende aufgefunden und für ein neues Element (Polonium) gehalten wurde, hat W. Marckwald[2]) von neuem untersucht und dabei gefunden, daß sich eine wirkliche Isolierung des wirksamen Bestandteils desselben kaum bewerkstelligen läßt. Jedoch zeigte es sich, daß das bei der Elektrolyse zuerst abgeschiedene Metall erheblich stärker aktiv ist, als das Ausgangsmaterial. Die hierdurch dokumentierte Potentialdifferenz zwischen dem aktiven Metalle und dem Wismut läßt sich benutzen, um auf sehr bequeme Weise das erstere aus der Lösung abzuscheiden. Wenn man nämlich in die salzsaure Lösung des Wismutoxychlorids aus Pechblende einen blanken Wismutstab eintaucht, so schlägt sich auf diesem das aktive Metall allmählich als schwarzer, leicht abzuschabender Anflug nieder. Aus der Lösung von 850 grm Oxychlorid wurden so ca. 0,6 grm dieses Niederschlages gewonnen. Das in der Lösung verbliebene Wismutchlorid erwies sich dann als völlig inaktiv. Es ist begreiflich, daß das abgeschiedene Metall, von einem mehr als 1000 fachen Ballast von inaktivem Wismut befreit, ein überraschend starkes Strahlungsvermögen zeigt. Trotzdem lehrte die chemische Untersuchung des Niederschlages, daß dieser noch bei weitem nicht einheitlich ist. Er enthält in beträchtlicher Menge Wismut, Blei, Antimon, Vanadin und in Spuren noch andere Stoffe (z. B. Tellur) beigemengt. Die Menge reichte daher zur Reindarstellung des neuen Metalles noch nicht aus. Indessen wurde die Radioaktivität des gewonnenen Niederschlages in der verschiedensten Weise festgestellt.

*Neue Verbindungen des Wismuttrichlorids und Wismuttrijodids;*

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 163.
2) Chem.-Ztg. 1902, 895; Pharm. Ztg. 1902, 597.

von L. Vanino und O. Hauser[1]). $BiCl_3$ und $BiJ_3$ bilden mit organischen Basen Verbindungen, die einen basischen Charakter zeigen, sodaß aus ihnen nach einer früheren Mitteilung der Verff. Salze wie $BiCl_3 . C_9H_7N . HCl$ und $BiCl_3 . C_5H_5N . HCl$ darstellbar sind. Weitere Versuche haben nunmehr ergeben, daß die Verbindungen allgemein gegen Halogenwasserstoffsäuren reagieren unter Bildung von teilweise sehr schön krystallisierenden Salzen. Dargestellt wurden Wismuttrijodidpyridinchlorhydrat $BiJ_3 . C_5H_5N . HCl$ in schön rubinroten Prismen, Wismutjodidpyridinjodhydrat $2 BiJ_3 . 3 C_5H_5N . HJ$ in roten Krystallen, Wismutjodidchinolinjodhydrat $BiJ_3 . C_9H_7N . HJ$ in roten Kryställchen und Wismutjodidchinolinbromhydrat $BiJ_3 . C_9H_7N . HBr$ als hellorange gefärbte, seidenglänzende Krystallmasse; ferner Wismutdiäthylanilinchlorid $BiCl_3 . 2 C_6H_5 . N(C_2H_5)_2 . HCl$ in großen weißen Krystallen und verschiedene andere Doppelsalze.

*Zur Darstellung von Bismutum subnitricum* des D. A.-B. IV empfiehlt S. Meulenhoff[2]), den Niederschlag von Subnitrat nicht, wie es das Arzneibuch vorschreibt, mit dem gleichen Volumen Wasser auszuwaschen, sondern mit der etwa 5 fachen Gewichtsmenge, weil sich diese besser bestimmen läßt als das Volumen des feuchten Niederschlags. Er erhielt so ein vorschriftsmäßiges Salz mit 81,1 % $Bi_2O_3$, 16,05 % $N_2O_5$ und 3,85 % $H_2O$. Wäscht man dagegen so lange aus, bis das Ablaufende fast neutral reagiert, so erhält man ein Salz mit 79,87 % $Bi_2O_3$, 15,23 % $N_2O_5$ und 4,9 % $H_2O$. Ein Salz der Zusammensetzung $(2 Bi_2O_3 . N_2O_5 . H_2O)$, wie es nach Butten bei längerem Auswaschen des Niederschlages entstehen soll, konnte Meulenhoff nicht nachweisen.

*Die Verbindungen von Tellur und Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente* hat Gutbier[3]) untersucht. In der Natur kommen zwei verschiedene Verbindungen Tellurwismut $BiTe_2$ und Tellurwismutglanz $Bi_2Te_3$ vor. Hierdurch wurde Verf. veranlaßt zu prüfen, ob sich die beiden Elemente in willkürlich gewählten Verhältnissen zusammenschmelzen ließen und dabei Verbindungen ergäben. Es entstehen dabei tatsächlich Legierungen, die sich schon im Aussehen wesentlich von einander unterscheiden. Ob bei den natürlichen Vorkommnissen wirkliche chemische Verbindungen vorliegen, muss erst eine physikalisch-chemische Untersuchung entscheiden. Zur quantitativen Trennung beider Elemente gab die Methode sehr gute Resultate, die auf der Unlöslichkeit des mit Schwefelwasserstoff ausgefällten Wismutsulfites in Lösungen von Schwefelalkalien beruht, in denen sich ein Gemenge von Tellur und Schwefel vollständig auflöst.

## Bor.

*Direkte Gewinnung chemisch reiner Borsäure.* Die Darstellung von Borsäure aus Boraten geschieht bekanntlich in der Weise,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 663.
2) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 40 und 41; Pharm. Ztg. 1902, 877.
3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 196.

daß die Borsäure aus denselben durch eine andere Säure abgeschieden wird. Dabei entstehen große Mengen von Mutterlaugen, welche erhebliche Mengen von Borsäure enthalten, deren Verarbeitung nach den bisherigen Methoden nicht lohnend war. Nach vorliegendem Verfahren gelingt es, aus diesen Mutterlaugen die darin vorhandene Borsäure unter Vermeidung jeden Abdampfens direkt aus den Lösungen quantitativ und in chemischer Reinheit zu gewinnen, und zwar dadurch, daß die Borsäure den saueren Lösungen der Rohmaterialien mit Hilfe von Lösungsmitteln entzogen wird, die sich mit den Borsäurelösungen nicht mischen, wie z. B. Äther, Essigäther oder Chloroform. Z. B. werden 150 kg Pandermit mit 223 kg 25%iger Salzsäure gemischt, diese Mischung erwärmt und unter Hinzufügen von 220 kg Wasser in Lösung gebracht, zur Krystallisation eine Zeit lang sich selbst überlassen und später die ausgeschiedenen Borsäurekrystalle durch Filterpressen von der salzsauren Mutterlauge befreit. Letztere, die unter Umständen 30 % der in den Rohmaterialen enthaltenen Borsäure in Lösung hat, wird in geeigneten Extraktionsapparaten einem die sauere Lösung durchfließenden Strome von Äther ausgesetzt und ihr dadurch sämtliche Borsäure entzogen. D. R.-P. 136181. Dr. A. Partheil, Bonn und Dr. J. Rose, Köln.

*Zur titrimetrischen Bestimmung der Borsäure und des Borax* empfiehlt Th. S. Barrie[1]) von den bisher bekannt gewordenen Verfahren als das einfachste die direkte Titration in Glycerinlösung, da bei Gegenwart von Glycerin mit Phenolpthaleïn ein sehr scharfer Farbenumschlag erzielt und so die Endreaktion sicher erkannt werden kann. Es bildet sich dabei voraussichtlich (bei Titration mit Natronlauge) metaborsaures Natron. Verdünnt man dann mit Wasser, so wird infolge der Bildung von Borax und Natronhydrat die Lösung wieder alkalisch. Die Menge des vorhandenen Wassers ist demnach also von besonderer Bedeutung für den Ausfall der Bestimmung. Barrie hat stets sichere Resultate erzielt, wenn er gleiche Teile Glycerin und Wasser zur Lösung der zu titrierenden Präparate anwendete. Zur Prüfung des Borax, der bekanntlich nicht selten mehr oder weniger große Mengen anderer Natriumsalze enthält, auf seinen Gehalt an Borsäure bezw. $Na_2B_4O_7$ läßt Verf. ihn zunächst mit Schwefelsäure titrieren, um den Alkaligehalt zu ermitteln, und dann in oben angegebener Weise weiter prüfen. Für die Pharmakopöe schlägt er folgende Fassung vor: 1 grm Borax soll nach seiner Lösung in 40 ccm Wasser zur exakten Neutralisation nicht mehr als 10,55 ccm $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure erfordern (Methylorange als Indikator). Kocht man dann und fügt 50 grm Glycerin hinzu, so sollen genau 10,55 ccm Normalnatronlauge zur Neutralisation verbraucht werden, bei Anwendung von Phenolpthaleïn als Indikator.

*Untersuchungen über das Verhalten der Borsäure in alko-*

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1661; Pharm. Ztg. 1902, 447.

*holischen Lösungsmitteln* veröffentlichte K. Farnsteiner[1]). Die Untersuchungen erstrecken sich auf die alkalimetrische Bestimmung der Borsäure in methyl- und äthylalkoholischer Lösung und haben ergeben, daß eine Tritration der Borsäure in Methylalkohol auch ohne Zusatz von Glycerin oder Mannit bei Ausschluß von Wasser möglich ist, während Äthylalkohol ähnlich wie Wasser, die Verbindung der Borsäure mit dem Alkali zu verhindern scheint. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

*Borstickstoff.* Die Darstellungsmethode des Glühens von Borax mit Salmiak änderten Moeser und Eidmann[2]) dahin ab, daß sie feingepulverte Borsäure mit einem indifferenten Mittel, mit Tricalciumphosphat, innig mengen, durch Glühen entwässern und dann im Ammoniakstrom glühen. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt mit verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt und der ungelöst gebliebene Borstickstoff durch wiederholtes Dekantieren mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Der im Vakuumexsiccator getrocknete Borstickstoff BN, dessen Bildung nach der Gleichung $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$ erfolgt, ist ein weißes, nicht schmelzbares, amorphes Pulver. Er ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber langsam damit beim Kochen; auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet er durch Wasser eine, wenn auch geringe Zersetzung.

## Kohlenstoff.

*Holzkohle mit großem Entfärbungsvermögen* wird nach Ostrejko[3]) dargestellt durch Behandeln eines beliebigen kohlenstoffhaltigen Materials in kleinen Stücken mit Calciumchlorid oder -acetat oder Verbindungen von Magnesium, Baryum oder Silicium und darauf folgendes rasches Erhitzen auf Rotglut unter Luftabschluß. Es werden nur gasige Destillationsprodukte erhalten. Man kann die Salzlösungen fortlassen, wenn man feuchtes Material oder überhitzten Dampf anwendet. Das gewonnene Produkt kann mit einer Säure, dann mit Wasser gewaschen und dann nochmals zur Rotglut erhitzt werden. Es können gehacktes Holz, Hobelspähne, Kohlenstaub, gewaschener Torf, Naphtharückstände, Pech, Rübenschnitzel und feuchte Kartoffelscheiben oder Kartoffelstücke verwendet werden.

*Zur Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff* erhitzt man nach Majert[4]) möglichst fein zerkleinerte Kohle, irgend welcher Art, mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zuhilfenahme von Sauerstoffüberträgern, wie schwefelsaurem Quecksilber, bis die Kohle unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd den gewünschten Feinheitsgrad erlangt hat. Die Ausbeute wird um so geringer, je länger man erhitzt, aber der Kohlenstoff ist auch um so feiner und hochwertiger. Man kann ein Produkt er-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 535.
3) Chem.-Ztg. 1902, 139. 4) ebenda, 15.

zielen, das sich zur feinsten Tusche eignet und in Wasser suspendiert bleibt.

## Silicium.

*Einwirkung einiger Reagenzien auf das amorphe Silicium;* von P. Lebeau[1]). Um nachzuweisen, ob freies Silicium in den Produkten enthalten sein könnte, welche bei der Einwirkung verschiedener Verbindungen auf siliciumhaltiges Gußeisen zurückbleiben, hat Verfasser die Einwirkung verschiedener Reagenzien auf amorphes Silicium studiert. Zu diesem Zweck wurde eine genau gewogene Menge möglichst fein verteilten Siliciums mit der betreffenden Flüssigkeit 6 Stunden lang auf annähernd 100°, einerseits bei Luftzutritt, andererseits in einer $CO_2$-Atmosphäre erhitzt, und das nicht angegriffene Si zurückgewogen. Untersucht wurde die Einwirkung von 10%igen Lösungen von $CuCl_2$, $CuSO_4$. $CuCl_2 + NH_4Cl$, $CuCl_2 + KCl$, $CrO_3$, $FeCl_3$, $FeCl_2$ und von verdünnter $HNO_3$ (1 + 1). Gegen diese, z. T. allgemein zum Auflösen von Gußeisen und Stahl benutzten Flüssigkeiten erwies sich selbst sehr fein verteiltes Si als völlig widerstandsfähig. Es ist deshalb als völlig bewiesen zu betrachten, daß die Abwesenheit von Si in den oben erwähnten Rückständen nur dadurch erklärt werden kann, daß das Si in dem siliciumhaltigen Gußeisen nur als Verbindung, aber nicht in freiem Zustande enthalten ist.

*Bei der Analyse von Carborundum* entstehen nach Goetze[2]) Schwierigkeiten dadurch, daß man es nicht zerreiben darf, weil durch seine Härte eine erhebliche Verunreinigung mit Porzellan oder Stahl unvermeidlich ist. Das übliche Aufschließen mit Natriumkaliumkarbonat ist zeitraubend und berücksichtigt die Bestimmung des Kohlenstoffs nicht. Beigemengter Sand kann als Siliciumfluorid durch Salpeter- und Flußsäure vertrieben, aber nicht quantitativ bestimmt werden, weil auch der Kieselkohlenstoff bei dieser Behandlung angegriffen wird und eine stetige Abnahme des Gewichts erfolgt. Größere Mengen Graphit lassen sich leicht nach dem Aussehen, durch Schlämmen, geringere Härte und geringeres spezifisches Gewicht erkennen. Enthält das Carborundum außer Siliciumkohlenstoff, Tonerde, Kalk, Eisenoxyd und Magnesia nur noch Sand, so kann man aus den gefundenen Daten die prozentische Zusammensetzung desselben direkt feststellen; ist aber auch noch Graphit vorhanden, so muß die Berechnung indirekt erfolgen. Der Kohlenstoffgehalt wird durch Verbrennen mit Bleichromat bestimmt. Verbrennt man das Carborundum mit Bleioxyd, so geht der Kohlenstoff in Kohlendioxyd, das Silicium in Siliciumdioxyd über und das Bleioxyd wird zu Blei reduziert. Aus dem Gewichte des reduzierten Bleies kann man, je nachdem es größer oder kleiner als das theoretisch berechnete ist, auf Anwesenheit von Graphit oder Sand schließen. Unterstützt wird die Rechnung noch durch Bestimmung des gebildeten Kohlendioxydes.

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 27, 42—44.
2) Chem.-Ztg. 1902, 967.

*Ursprung der Schwefelthermen. Sulfosilikate und Oxysulfide der natürlichen Silikate;* von Armand Gautier[1]). Behandelt man Granitpulver mit kaltem Wasser, so erhält man eine stark verdünnte Lösung verschiedener Salze, unter denen Natriumsilikat und Calciumsulfat vorherrschen. Lösliche Sulfide vor allem sind in der Lösung nicht enthalten. Erhitzt man indessen das Granitpulver mit dem gleichen Gewicht Wasser in zugeschmolzenen, luftfreien Röhren auf 250—300°, so erhält man eine Lösung, die genau die Zusammensetzung einer natürlichen Schwefeltherme bebesitzt, also ein künstliches Schwefelwasser vorstellt. Wie der Granit verhalten sich alle anderen Eruptivgesteine. Die aus dem Granit stammenden löslichen Sulfide — 0,1076—0,210 g $Na_2S$ pro Liter —, entstehen, wie Verf. ausführt, aus den in geringer Menge im Eruptivgestein enthaltenen Sulfosilikaten und Oxysulfiden, die, wie bekannt, beim Erhitzen mit Wasser auf 250—300° lösliche Sulfide und $H_2S$ bilden.

*Über die Existenz von Nitriden, Argoniden, Arseniden und Jodiden in den krystallinischen Gesteinen;* von Armand Gautier[2]). Die Sulfosilikate, auf deren Zersetzung durch Wasser die Bildung der löslichen Sulfide der Schwefelthermen beruht, sind nicht die einzigen Begleiter der krystallinischen Eruptivgesteine. Die Thermen enthalten häufig auch Ammonsalze, Jodide und Arsen und entwickeln an der Quelle selbst freien Stickstoff und Argon. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß diese Elemente sich auch in den Gesteinen, in denen die Quellen entspringen, finden. — Ammoniak oder dessen flüchtige Salze sind stets in den vulkanischen Gasen enthalten. Andererseits fand Verf. Ammoniak in dem Gasgemisch, welches er durch Erhitzen von Granitpulver im Vakuum auf Rotglut erhielt. Um den ammoniakalischen Stickstoff der Granite und analogen Gesteine zu bestimmen, erhitzte Verf. das pulverisierte Gestein mit Phosphorsäure langsam auf 100° und bestimmte dann in dem Filtrat das an die Säure gebundene Ammoniak nach dem Verfahren von Boussingault. Gefunden wurden auf diese Weise in 1 kg Gestein 0,000—0,180 g $NH_3$. Wird das Gesteinpulver mit Säuren gekocht oder auf Rotglut erhitzt, so verwandelt sich nicht der gesamte Stickstoff in Ammoniak, sondern ein Teil desselben entweicht in freier Form, begleitet von etwas Argon. Ferner finden sich im Gestein vulkanischen Ursprungs Stickstoffverbindungen des Eisens, Bors und Titans, die auch etwas Ammoniak liefern können. — Argon begleitet den Stickstoff im Verhältnis von 1 : 100 bis 1 : 40 in Form von Argoniden. Das Jod ist ein häufiger Begleiter des Schwefels und Arsens in den Mineralquellen. Zur Bestimmung des Jods erhitzte Verf. das pulverisierte Gestein mit der 2,5fachen Menge konz. $H_2SO_4$, destillierte etwa den zehnten Teil der Säure in verdünnte Kalilauge ab, die sich entwickelnden Gase durch die gleiche Lauge leitend, säuerte darauf das Destillat mit $H_2SO_4$ an, behandelte es mit etwas

1) Compt. rend. 32, 340—46. 2) ebenda 132, 932—38.

Natriumhyposulfid, bis der Geruch nach $SO_2$ fast völlig verschwunden war, machte es sodann schwach alkalisch und bestimmte das Jod nach dem von ihm früher angegebenen Verfahren. Gefunden wurden in 1 kg Gestein 0,00—1,25 mg Jod. Dieses Element ist, wie aus den Analysen hervorgeht, nicht an einzelne Bestandteile der Eruptivgesteine gebunden, sondern findet sich in diesen einfach als eine Art von Verunreinigung vor. Das Arsen der Mineralwässer stammt von den Arseniden, welche die Gesteine durchsetzen. Mehrere Forscher haben bereits vor dem Verf. Arsen in einer Reihe von Eruptivgesteinen nachgewiesen. — Verf. führt in seinen Schlußfolgerungen aus, daß es durch seine diesbezüglichen Untersuchungen möglich geworden sei, den Ursprung und die Natur der vulkanischen Gase und die Entstehung der schwefel- und karbonathaltigen Mineralwässer bis in die Einzelheiten hinein zu erklären. Bei diesen wechselseitigen Umsetzungen entständen selbst komplexe organische Verbindungen, wie Sulfocyanide, Amidoverbindungen, deren Bildung im Verlauf dieser mineralischen Reaktionen man nicht erwarten konnte.

## b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

### Natrium. Kalium. Cäsium. Rubidium.

*Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs;* von Henri Moissan[1]. Die Darstellung des Natriumhydrürs ist schwieriger, wie die des Kaliumhydrürs und zwar deshalb, weil die Bildungs- und Zersetzungstemperatur des NaH sehr nahe bei einander liegen. Um völlig reines Natriumhydrür zu erhalten, muß man das dampfförmige Hydrür im Moment seiner Entstehung kondensieren. Die Arbeitsweise ist ziemlich die gleiche, wie beim KH; erhitzt wird die Röhre auf 370°. Das Natriumhydrür NaH, durchscheinende Krystalle, bald in Form verworrener Fäden, bald in Form scharfkantiger Prismen, besitzt das spez. Gew. 0,92, reagiert mit gasförmigem Fluor und Chlor unter Glüherscheinungen, desgleichen mit dampfförmigem Brom und Jod und fängt im Sauerstoffstrom bei 230° Feuer. Dagegen ist das NaH in flüssigem Chlor bei —35° und in flüssigem Sauerstoff völlig beständig. Es gleicht im übrigen dem KH und ist wie dieses ein äusserst energisches Reduktionsmittel.

*Über ein neues Natriumphosphat;* von H. Joulie[2]. Aus dem Umstand, daß die Orthophosphorsäure zur Neutralisation gegen Lackmus $1^1/_2$ Äquivalente NaOH verbraucht, daß Mononatriumphosphat Lackmus rötet, Dinatriumphosphat den Farbstoff aber bläut, schließt Verf., daß ein intermediäres Phosphat, ein Natriumsesquiphosphat von der Zusammensetzung $P_2O_8H_3Na_3$ existieren müsse. Tatsächlich gelang es, dieses Phosphat zu isolieren, indem Verf. 210 ccm offizineller Phosphorsäure (D. 1,35) mit 1 kg kry-

1) Compt. rend. 134, 71—75. 2) ebenda, 134, 604—6.

stallisierten Dinatriumphosphats zusammenbrachte. Das Lackmus gegenüber neutral reagierende Gemisch verflüssigte sich hierbei unter starker Temperaturerniedrigung (—13°). Diese Flüssigkeit, die bei 15° 48° Bé zeigt, scheidet, wenn sie bis zum Salzhäutchen eingedampft, längere Zeit im geschlossenen Getäß bei 45—50° bleibt, Prismen von der Zusammensetzung $P_2O_5H_3Na_3$ ab. Das Salz ist in Wasser so gut wie in allen Verhältnissen löslich, aber in getrocknetem Zustande nicht hygroskopisch; die gegen Lackmus neutral reagierende Lösung vom spezifischen Gewichte 1,5 scheidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle ab. In therapeutischer Hinsicht zeigt das Natriumsesquiphosphat folgende Vorzüge vor dem Dinatriumphosphat: 1. Es ist bedeutend leichter löslich und die konzentrierte, wässerige Lösung leichter aufzubewahren, ohne daß Krystallisation eintritt. 2. Es wirkt in geringeren Dosen und zwar in Dosen von 1 g als Tonikum, in Dosen von 5 g als Laxans und in Dosen von 10 g als Purgans. 3. Sein schwach salziger und neutraler Geschmack ist kaum unangenehm. 4. Es kann in viel konzentrierterer Form zu subkutanen Injektionen verwendet werden, als das Dinatriumphosphat.

*Über das Natriumsesquiphosphat;* von J. B. Senderens[1]). Verf. macht darauf aufmerksam, daß das von Joulie anfgefundene Natriumsesquiphosphat bereits von Filhol und Senderens 1882[2]) ausführlich beschrieben worden ist und in einer grösseren Zahl von Lehrbüchern Aufnahme gefunden hat.

*Über ein saueres Mononatriumorthophosphat;* von H. Giran[3]). Nach Zettnow bestehen die Krystalle, welche sich auf den längere Zeit in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrten Metaphosphorsäurestangen des Handels finden, aus Pyrophosphorsäure und zwar aus einer besonderen Art von Pyrophosphorsäure, welche die Eigenschaft besitzt, sich beim Auflösen in Wasser sofort in Orthophosphorsäure umzuwandeln. Verf. hat diese Krystalle von neuem untersucht und sie als das dem Natriumsesquiphosphat von Joulie korrespondierende Mononatriumsalz $P_2O_8NaH_5$ erkannt. Aus der Lösungswärme dieses Salzes geht hervor, daß es sich hier um eine gut definierte Verbindung und zwar um das Mononatriumdiorthophosphat und nicht um ein Gemisch von $H_3PO_4$ und $PO_4NaH_2$ handelt. Das Salz ist sehr zerfließlich und in Wasser sehr leicht löslich. Die Bildung dieses Salzes auf den Metaphosphorsäurestangen erklärt sich ohne weiteres aus der Zusammensetzung der letzteren. Diese wurde vom Verf. zu (annähernd) $PO_3Na + PO_3H$ gefunden. Durch Fixierung von 1 Mol. Wasser durch jeden dieser beiden Körper entsteht die oben erwähnte Verbindung. Aus diesen Versuchen geht ebenfalls hervor, daß, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Sabatier, die Metaphosphorsäure sich direkt in die Orthophosphorsäure verwandelt, ohne zuvor in die Pyrophosphorsäure überzugehen.

---

1) Compt. rend. 134, 713—14.
2) ebenda 94, 649. 3) ebenda 134, 711—13.

*Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs;* von Henri Moissan[1]). Zwecks Darstellung von Kaliumhydrür erhitzt man metallisches Kalium in Drahtform, welches sich in einem eisernen Schiffchen befindet, in einer horizentalen Glasröhre in einem Wasserstoffstrom von 100 mm Überdruck auf 360° und zwar derart, daß nur der untere Teil der Röhre dieser Temperatur ausgesetzt wird. In diesem Fall kondensiert sich das entstehende Hydrür im oberen, kälteren Teil der Röhre in Form feiner, weißer Nadeln, die keine Spur von metallischem Kalium mehr enthalten. Man läßt die Röhre im H-Strom erkalten, entfernt das Schiffchen mit dem überschüssigen Kalium und schmilzt die Röhre an beiden Seiten zu. — Das Kaliumhydrür KH ist ein sehr leicht veränderlicher Körper, er zersetzt Wasser in der Kälte, ohne sich zu entzünden, unter stürmischer H-Entwickelung, ist unlöslich in Terpentinöl, Benzol, Äther und $CS_2$, löslich in schmelzendem Kalium und besitzt das spez. Gew. 0,80. Im Vakuum erhitzt, zersetzt sich das KH unterhalb Dunkelrotglut in seine Komponenten. In gasförmigem Fluor und Sauerstoff fängt es Feuer, mit Chlor, schmelzendem Schwefel reagiert es unter Glüherscheinungen, desgleichen beim gelinden Erhitzen im $CO_2$- und $H_2S$-Strom. CuO und PbO reduziert es bei mäßigem Erhitzen zu Metall. Flüssiges $NH_3$ ist bei gewöhnlichem Druck ohne Wirkung auf das Hydrür; unter Druck entsteht in der Kälte eine in überschüssigem $NH_3$ lösliche Verbindung und bei 400° im $NH_3$-Strom Kaliumamid. — Das Kaliumhydrür ist ein energisches Reduktionsmittel; es gleicht im Aussehen dem Calciumhydrür.

*Die Löslichkeit des Kaliumhydroxyds im Wasser* erreicht bei 15° C. nach den Versuchen Ferchlands[2]) bei einer Konzentration von 57,7 % ihre Grenze. Die Dichte der Lösung beträgt 1,5355 (Wasser von 4° C. = 1) 100 Teile Kaliumhydroxyd lösen sich in 93,4 Teilen Wasser, und 100 Teile Wasser lösen 107 Teile Kaliumhydroxyd. Aus Pickerings Daten berechnet sich die Dichte 1,5355 und die Konzentration 57,76 %. Die Übereinstimmung ist also sehr gut. Alle größeren spez. Gewichte und höheren Konzentrationen sind zu streichen.

*Kalium carbonicum crudum* fand C. E. Carlson[3]) arsenhaltig. Verf. warnt vor der Verwendung einer solchen Pottasche in der Bäckerei etc. Der Arsengehalt der Pottasche, welche aus deutschen Fabriken stammte, ist nach Ansicht des Verf. darauf zurückzuführen, daß sogen. Schafschweißpottasche vorlag, welche aus den Wollwaschwässern von Schafen stammt, die mit arsenhaltigen Ungeziefermitteln gewaschen sind.

F. H. van Leent[4]) berichtete über die *Abscheidung und Bestimmung von kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen.* Aus Lösungen, welche neben beträchtlichen Mengen von Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzen nur wenig Kalium enthalten,

1) Compt. rend. 134, 18—21. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 81.
3) Pharm. Centralh. 1902, 617. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 569.

empfiehlt es sich, das letztere durch Kobaltsalze abzuscheiden und schließlich als Perchlorat oder als Platinchloriddoppelsalz zur Wägung zu bringen. Das sogen. Kobaltreagenz besteht aus zwei Lösungen, von denen die eine 9,58 g Kobaltchlorür und 25 ccm Eisessig, die andere 90 g Natriumnitrit in je $^1/_2$ Liter enthält, und welche direkt vor dem Gebrauche gemischt werden. Handelt es sich beispielsweise um eine Kaliumbestimmung im Meerwasser, so dampft man 300 ccm ein, bis die Abscheidung von Chlornatrium beginnt, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser nach. Das Filtrat wird mit 80 ccm Kobaltreagenz versetzt, die braune Mischung 6—7 Stunden lang auf 40—50° gehalten und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann filtriert man das Kobaltkaliumnitrit ab, wäscht dasselbe einigemal mit dem Kobaltreagenz und hierauf mit 80%igem Weingeist, bis das Filtrat farblos abläuft. In dem getrockneten Kobaltkaliumnitrit wird das Kalium zweckmäßig als Perchlorat bestimmt, indem man den Niederschlag von dem Filter loslöst und in einer Porzellanschale mit 5 ccm 20%iger Salzsäure behandelt. Andererseits wird das Filter vorsichtig verascht und der wässerige Auszug der Asche mit der Hauptmenge des Nitrits vereinigt. Den Schaleninhalt erhitzt man auf dem Wasserbade und dampft den Rückstand noch einmal mit verdünnter Salzsäure ab, alsdann fügt man Wasser hinzu und 7—10 ccm 18%ige Überchlorsäure und erhitzt, bis weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen, d. h. bis alle Salzsäure ausgetrieben ist. Die Perchlorate werden jetzt mit 10 ccm 96%igem Alkohol, welcher 0,2 Überchlorsäure enthält, gelinde verrieben, hierauf das gelöste Natrium- und Kobaltperchlorat abfiltriert, der Rückstand nochmals mit überchlorsäurehaltigem Alkohol und Äther ausgewaschen. Das Trocknen des Kaliumperchlorats erfolgt bei 120 bis 130°, dann wird gewogen.

*Bei der Kalibestimmung in Kalirohsalzen* wendet sich Zöpfchen[1]) gegen den Gebrauch der meisten Laboratorien, die Schwefelsäure durch Ausfüllen mit salzsaurer Baryumchloridlösung vollständig bis zum Verschwinden jeder Trübung, natürlich ohne Überschuß an Chlorbaryum zu entfernen. Da heiß gefällt werden muß und der Niederschlag nach jeder Fällung absitzen muß, um eine bei weiterem Reagenzzusatz entstehende feine Trübung erkennen zu lassen, so ist das Verfahren sehr mühsam und zeitraubend. Diese vollständige Auställung ist auch unnötig. Die Syndikatsvorschrift für die Kaliindustrie verlangt eine Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen bei Salzen, welche mehr als 0,5 % Schwefelsäure ($SO_3$) enthalten. Eine Lösung, die 0,5 % $SO_3$ enthält, gibt aber noch eine ganz bedeutende Fällung mit Chlorbaryum. Auch Vergleichsanalysen des Verf. bestätigen seine Behauptung.

*Zur Abkürzung der Kalibestimmung* empfielt Sjollema[2]) die Entfernung der Schwefelsäure statt mit Baryumchlorid, durch

1) Chem.-Ztg. 1902, 159. 2) ebenda, 1014.

Kochen mit feuchtem Baryumkarbonat unter Zusatz von Magnesiumchlorid zu bewirken, weil dann in dem Filtrate keine Schwefelsäure und höchstens ganz geringe Spuren Baryt vorhanden sind. Der Zusatz von Magnesiumchlorid ist notwendig, wenn in dem zu untersuchenden Salze nicht an sich schon welches vorhanden ist, weil sonst die Zersetzung des Kaliumsulfates durch das Baryumkarbonat nicht vollständig ist.

*Über die quantitative Bestimmung des Kaliums durch Pikrinsäure* machte Reichard[1]) nähere Angaben. Es hat sich bei seinen Versuchen ergeben, daß die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser weit größer ist, als die des Kaliumpikrates (0,9 bezw. 0,4 g in 100 ccm Wasser). Für die Anwendung des Kaliumplatinchlorids sprechen vor allen Dingen die hohe Differenz der Atomgewichte und die Unveränderlichkeit des zu wägenden Platins; für die Bestimmung als Kaliumpikrat die größere Unlöslichkeit und der Umstand, daß das ermittelte Kalium wirklich in Substanz zur Wägung kommt, nicht nur das entsprechende Platin, das ja auch mit Spuren von Ammoniak verbunden gewesen sein konnte. Ferner ist noch das gute Krystallisationsvermögen des Kaliumpikrates von Wichtigkeit. Das Kaliumpikrat wird selbst in den größten zulässigen Verdünnungen in vorzüglich ausgebildeten Krystallnadeln abgeschieden, die, namentlich bei Fällung in der Wärme, die Eigenschaft haben, sich zu einem Haufwerk zu verfilzen. Für die quantitative Abscheidung des Kaliumplatinchlorids ist der Zusatz von Alkohol unerläßlich, und dabei dauert die Abscheidung oft noch 24 Stunden, während das Pikrat, selbst in 2⁰/₀igen neutralen Lösungen in wenigen Minuten weit vollständiger und ohne Anwendung eines besonderen Hilfsmittels ausfällt. Bei der quantitativen Bestimmung des Kaliums sind vorher zu entfernen die Ammonium-, Rubidium-, Caesium- und Thalliumsalze. Verf. geht dann auf die weitere Behandlung des Kaliumpikrates ein. Es spielt dabei die leichte Explosionsfähigkeit des Kaliumpikrates eine Rolle, und es entsteht die Frage, ob es zweckmäßiger ist, das Salz als Pikrat nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur zu wägen, oder es unter Zerstörung der Pikrinsäure in ein anderes Salz, etwa das Sulfat, überzuführen. Diese letztere Operation ist keineswegs eine einfache und die große Differenz der Molekulargewichte von Kalium und Kaliumpikrat 39 : 267 geht verloren. Es ist also die direkte Wägung des Kaliumpikrates vorzuziehen. Die Reinigung des gefällten Pikrates kann nur mit Wasser geschehen, da es von Alkohol stärker als von Wasser gelöst wird und Äther das Natriumpikrat noch schwerer löst als das Kaliumsalz. Man muß also mit möglichst wenig Waschwasser auszukommen suchen, was dadurch erleichtert wird, daß das Haufwerk der Krystalle die Decantation auch kleiner Mengen Wassers erlaubt und daß die wirklich auf das Filter gelangten Krystalle nach dem Trocknen des Filters an der Luft mit dem Pinsel

1) Chem.-Ztg. 1901, 1151; Pharm. Centralh. 1902, 79.

quantitativ vom Filter entfernt werden können, da sie in Folge ihrer guten Ausbildung stark glitzern. Nach dem Auswaschen werden die Krystalle bei 70 bis 80° C. getrocknet und zeigen dabei in einer Stunde konstantes Gewicht. Verf. benutzt zu der ganzen Operation (von der Fällung bis zur Wägung) gewogene, vollständig glasierte, halbkugelförmige Porzellanschalen mit Ausguß.

*Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums;* von C. Chabrié[1]). Folgende Salze sind vom Verf. neu dargestellt und beschrieben worden. — Cäsiumsulfit, $Cs_2SO_3$, weiße, wasserfreie, in der Hälfte ihres Gewichts siedenden Wassers lösliche Krystallmasse, die durch dreistündiges Einleiten von trockenem $SO_2$ in eine siedende Lösung von 7 g $Cs_2CO_3$ in 200 ccm 99%igem Alkohol, Hinzufügen von 200 ccm der gleichen $Cs_2CO_3$-Lösung, dreistündiges Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflußkühler, Abdestillieren des Alkohols und Trocknen des Salzes im Vakuum dargestellt wird. Werden wässerige Lösungen an Stelle der alkoholischen verwendet, so enthält das resultierende Sulfit, Wasser und Sulfat. — Cäsiumbisulfit, $CsHSO_3$, weiße, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die durch Sättigen einer alkoholischen $Cs_2CO_3$-Lösung mit $SO_2$ dargestellt werden. — Cäsiumhyposulfit, $Cs_2S_2O_3$, kleine, wasserlösliche Nadeln, die durch $^3/_4$ stündiges Kochen einer Lösung von 5 g $Cs_2SO_3$ in 20 ccm Wasser mit 5 g Schwefelblumen unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Eindunsten des Filtrats über $H_2SO_4$ gewonnen werden. — Cäsiumhyposulfat, $Cs_2S_2O_6$, große, farblose, durchscheinende, in Wasser sehr leicht lösliche, hexagonale Tafeln, die durch Vermischen nicht über 60° heißer Lösungen von $Cs_2SO_4$ und $BaS_2O_6$ und Eindunsten des Filtrats im Vakuum erhalten werden. Das als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Cäsiumkarbonat dienende Mineral Pollux wurde vom Verf. in der Weise aufgeschlossen, daß er das äußerst fein pulverisierte, bei 130° getrocknete Mineral in die 100fache Gewichtsmenge Flußsäure eintrug und die Masse solange erhitzte, bis nahezu völlige Lösung — etwa 1–2 % bleiben ungelöst — eingetreten war. Die weitere Verarbeitung der Lösung auf Karbonat ist die übliche.

*Über einige Verbindungen des Cäsiums;* von C. Chabrié[2]). Die Darstellung des Cäsiumbromids CsBr gelingt durch Wechselzersetzung von Cäsiumsulfat und Baryumbromid, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Glühen des Rückstandes und Wiederaufnehmen desselben in Wasser. Das Salz scheidet sich in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen ab. — Cäsiumjodid CsJ wird gleichfalls durch Wechselzersetzung von Cäsiumsulfat und Baryumjodid gewonnen; man erhält es beim Konzentrieren der filtrierten Lösung unter vermindertem Druck in gut ausgebildeten, kubischen Krystallen. — Cäsiumfluoridfluorhydrat CsF.HF wird durch Auflösen von Cäsiumkarbonat in Fluorwasserstoffsäure und Konzentrieren

1) Compt. rend. 133, 295—97. 2) ebenda 132, 678—81.

der Lösung in Form langer hygroskopischer Nadeln erhalten. — Durch Erhitzen einer Mischung der letztgenannten Verbindung $CsF \cdot HF$ mit etwas Fluorammonium auf schwache Rotglut erhält man das Cäsiumfluorid $CsF$ in kubischen Krystallen. — Cäsiumchromat $Cs_2CrO_4$ entsteht durch Wechselzersetzung von Silberchromat und Cäsiumchlorid; es bildet schöne, lange, hellgelbe Nadeln, die sich bei 100° nicht verändern. — Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung des Cäsiumchromats, der auf 100 Teile Chromat 26 Teile $CrO_3$ zugesetzt sind, scheidet sich das Cäsiumdichromat $Cs_2Cr_2O_7$ in kleinen, glänzenden, hellroten Krystallen aus.

*Phosphate des Rubidiums und Cäsiums* waren bisher unbekannt. Wie E. v. Berg[1]) gefunden hat, lassen sich die primären, sekundären und tertiären Phosphate der beiden Metalle auf einfache Weise durch Einwirkung berechneter Mengen von Phosphorsäure in wässeriger Lösung auf eben solche der betr. Hydroxyde und und Karbonate gewinnen. Primäres Rubidiumphosphat, $RbH_2PO_4$, scheidet sich aus der bis zur beginnenden Krystallisation eingeengten Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure in großen, farblosen, vierseitigen Prismen ab. Alkohol fällt es aus wässeriger Lösung in Gestalt eines voluminösen, weißen krystallinischen Niederschlages. — Sekundäres Rubidiumphosphat, $Rb_2HPO_4 + H_2O$, bildete einen farblosen Sirup, der selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Durch Versetzen der wässerigen konzentrierten Lösung mit konzentrierter Ammoniaklösung wurde ein noch nicht näher untersuchtes Rubidiumammoniumphosphat erhalten, welches im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure den Ammoniakgehalt vollständig verlor und dann obiges Salz darstellte. — Tertiäres Rubidiumphosphat, $Rb_3PO_4 + 4H_2O$, krystallisiert im Exsiccator über Schwefelsäure in kurzen derben Prismen. — Rubidiummetaphosphat, $RbPO_3$. Das primäre Phosphat geht beim Glühen glatt in Metaphosphat über: $RbH_2PO_4 = RbPO_3 + H_2O$. Es ist in Wasser löslich, zum Unterschied von dem entsprechenden Kalium- und Natriumsalze. Rubidiumpyrophosphat, $Rb_4P_2O_7$, entsteht analog aus dem sekundären Phosphate: $2Rb_2HPO_4 = Rb_4P_2O_7 + H_2O$. Weiße, hygroskopische Masse. — Primäres Cäsiumphosphat, $CsH_2PO_4 + H_2O$, bildet bei langsamer Verdunstung schöne, tafelförmige, glasglänzende Krystalle; die Lösung zeigt gegen Lackmus stark saure Reaktion. — Sekundäres Cäsiumphosphat, $Cs_2HPO_4 + H_2O$, bildet im Exsiccator über Schwefelsäure weiße mikrokrystallinische Massen. — Tertiäres Cäsiumphosphat, $Cs_3PO_4 + 5H_2O$, bildet im Exsiccator über Schwefelsäure kleine, weiße Kryställchen, die an feuchter Luft zerfließen und alkalische Reaktion zeigen. — Cäsiummetaphosphat, $CsPO_3$, und Cäsiumpyrophosphat, $Cs_4P_2O_7$, werden wie die entsprechenden Rubidiumsalze erhalten.

## Calcium. Strontium. Baryum.

*Bei der Bestimmung des Calciums als Oxalat* ist es nach

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 4181.

Pagirew[1]) vorteilhaft, die neutrale Lösung des Calciumsalzes zunächst mit einem Überschuß an Oxalsäure zu versetzen und dann mit Ammoniak zu neutralisieren. Man erhält dann einen grobkörnigen, sich leicht absetzenden und nicht durchs Filter gehenden Niederschlag.

*Nachweis von Magnesia im Kalkniederschlage bei der Fällung mit Ammoniumoxalat;* von H. Täubner[2]). Die Prüfung, ob der durch Ammoniumoxalat erzeugte Niederschlag von Calciumoxalat etwa Magnesiumoxalat enthält, beruht darauf, daß ersteres in Wasser unlöslich, letzteres verhältnismäßig leicht löslich ist. Ist der Niederschlag genügend ausgewaschen, so enthält das Waschwasser nur noch Magnesiumoxalat in Lösung. Dieses setzt sich mit Silbernitrat zu Magnesiumnitrat und Silberoxalat um: $MgC_2O_4 + 2AgNO_3 = Mg(NO_3)_2 + Ag_2C_2O_4$. Erfolgt also auf Zusatz von Silbernitrat eine Trübung, die nach Beigabe von etwas Salpetersäure verschwindet, so ist das Calciumoxalat durch Magnesiumoxalat verunreinigt; man muß dann den Niederschlag in Salzsäure lösen und nochmals fällen.

*Härten von Gyps durch Borsäure.* Gyps kann man durch Behandlung mit borsaurem Ammonium härten und ihn in Wasser unlöslich machen. Man löst Borsäure in heißem Wasser und fügt eine entsprechende Menge Ammoniak hinzu, wodurch das gebildete Borat löslich bleibt. Der Gyps wird nun mit dieser Flüssigkeit angerührt oder die fertigen Gegenstände damit bestrichen. Gypsdielen kann man z. B. auf diese Weise härten und gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger machen[3]).

*Über das Ammoniumcalciumphosphat;* von Henri Lasne[4]) Verf. bestätigt die Angaben von Barthe über die Ammoniumerdalkaliphosphate uud legt dar, daß dieser Autor unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen das Ammoniumcalciumphosphat überhaupt nicht habe erhalten können, da dieses Salz in Wasser ziemlich leicht löslich sei und außerdem durch Wasser leicht zersetzt werde. Weiter verhindere die völlige Unlöslichkeit des Tricalciumphosphates, welches man stets erhalte, wenn man eine Calciumphosphatlösung ammoniakalisch mache, die Darstellung des Ammoniumcalciumphosphates. Verhindert man aber mit Hülfe von Zitronensäure die Ausfällung des Tricalciumphosphates, so ist es möglich, das Ammoniumcalciumphosphat zu erhalten. Zur Darstellung des letzteren verfährt man am zweckmäßigsten wie folgt: Man versetzt eine salzsauere Lösung von 10 g Calciumkarbonat mit 150 g Zitronensäure, macht die Lösung schwach ammoniakalisch und gibt täglich Ammoniumphosphat in konzentrierter Lösung und Ammoniak hinzu. Wird die Flüssigkeit während der Nacht jedesmal auf etwa 6° abgekühlt, so krystallisiert eine zur Untersuchung genügende Menge des Ammoniumcalciumphosphates aus, die man

---

1) Chem. Ztg. 1902, 293. 2) Ebenda S. 246.
3) Neueste Erfind. u. Erfahr. 1902, 350.
4) Bull. de la Soc. chim. de Paris, (3), 27, 131—35.

mit ammoniakhaltigem Wasser wäscht und 2—3 Tage im Exsiccator liegen lässt. Die Zusammensetzung des Salzes entsprach der Formel $PO_4Ca \cdot NH_4 \cdot 7H_2O$, sie unterscheidet sich also von der des Ammoniummagnesiumphosphates nur durch den Krystallwassergehalt. Das Salz zersetzt sich bereits mit kaltem Wasser. — Die Darstellung des entsprechenden Ammoniumbaryumphosphates gelang nicht.

*Die Eigenschaften des Strontium bromatum*, welches bekanntlich an Stelle der sonst üblichen Bromide arzneiliche Anwendung finden soll, hat K. J. Ferrein[1]) von Neuem beschrieben. Danach kommen im Handel Strontium bromatum anhydricum und Strontium bromatum crist. vor. Die farblosen Krystalle von Strontium bromatum crist. puriss. wurden getrocknet und verloren bei 110° 16,63% Wasser, bei 150° 29,02% und beim Schmelzen 31,37%. Die Formel $SrBr_2 + 3H_2O$ erfordert 17,95% $H_2O$, die Formel $SrBr_2 + 6H_2O$ verlangt 30,43%. Hieraus ist ersichtlich, daß das Strontiumbromid sein Krystallwasser schwer abgibt und erst beim Schmelzpunkt ganz frei davon wird. Die alkoholische Lösung ist neutral, d. h. sie reagiert auf Phenolphtaleïn nicht, während dies bei einer wässrigen Lösung der Fall ist, was auf Dissociation beruht. — Das Strontium bromatum anhydricum pur. stellte ein weißes, krystallinisches Pulver dar, welches bei 110° 0,32% Wasser verlor, bei 150° 5,82%, bei dem Schmelzpunkt aber 7,38%. Die Formel $SrBr_2 + H_2O$ bedingt 6,79% Wasser. Die Schmelze war hellbraun, löste sich in Wasser nicht vollständig, daher mußte das Präparat als nicht rein angesehen werden. Es wurde ferner noch eine Reihe anderer Strontiumbromide untersucht, welche aber mehr oder weniger Wasser enthielten. Auch wurden nicht unbedeutende Mengen Baryum als Verunreinigung gefunden.

*Um eine Bräunung der Jodide des Strontiums und Ammoniums* zu verhindern, welche bekanntlich bald (auch bei Aufbewahrung in dunklen Gläsern) stattfindet, bringt Mansier[2]) auf den Boden der Flasche etwas Natriumbikarbonat, darüber eine Lage Baumwolle und dann das Strontiumjodid. Durch Erhitzen im Wasserbad wird das Bikarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, welche die Luft aus der Flasche verdrängt. Jodammonium konserviert man, indem man auf den Boden der Flasche etwas Ammonkarbonat bringt und darüber das Ammonjodid, durch Glaswolle getrennt, schichtet.

*Über das Baryumhydrür*; von Güntz[3]) Baryumhydrür, $BaH_2$ entsteht, wenn man Baryumamalgam in einem eisernen Schiffchen in einem Wasserstoffstrom auf nahezu 1400° erhitzt. Es stellt eine geschmolzene Masse von grauer Farbe dar, die bei 0° das spez. Gewicht 4,21 besitzt und bei etwa 1200° unter teilweiser Verflüchtigung schmilzt. Das in seinen Eigenschaften dem

1) Farmazeft 1902, 10, 260; d. Chem. Ztg. Rep. 126.
2) Ztschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1901, 1274.
3) Compt. rend. 132, 963—66.

Lithium- und Calciumhydrür nahestehende Baryumhydrür — es enthält geringe Mengen von Hg und Fe, ferner Spuren von $Ba(OH)_2$ — verdampft bei 1400° in einer Wasserstoffatmosphäre langsam und ohne Zersetzung, es wird durch Wasser im Sinne der Gleichung $BaH_2 + H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$ unter Entwickelung von Wasserstoff und Abscheidung von $Ba(OH)_2$ zersetzt und geht durch Erhitzen im Stickstoffstrom etwas oberhalb Rotglut in Baryumnitrid $Ba_3N_2$ über. Durch die letztere Reaktion läßt sich bequem quecksilber- aber nicht eisenfreies Baryumnitrid darstellen.

*Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium;* von E. Rupp[1]). Die Superoxyde der alkalischen Erden lassen sich, wie Verf. im Verein mit G. Schaumann festgestellt hat, auf Grund folgender Reaktion jodometrisch bestimmen. $MO_2 + 4HCl + 2KJ = MCl_2 + 2KCl + 2H_2O + J_2$. Bei Anwendung von Schwefelsäure erfolgt die Umsetzung zu langsam, verwendet man aber Salzsäure, so ist die Reaktion schon nach kurzer Zeit vollendet. Man übergießt etwa 0,2 g des Präparates mit ca. 30 cc Wasser, fügt 1 g Jodkalium und 5 cc 25%ige Salzsäure hinzu und titriert nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod. 1 cc $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0036 g $CaO_2$ 0,008472 g $BaO_2$ 0,00597 $SrO_2$ 0,002797 g $MgO_2$. Zur Bestimmung von Natriumsuperoxyd ist dasselbe mit Hilfe von Baryumhydroxyd zunächst in Baryumsuperoxyd zu verwandeln, da sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Letzteres ist darauf zurückzuführen, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumsuperoxyd nicht nur Wasserstoffsuperoxyd entsteht, sondern auch freier Sauerstoff. Man übergießt etwa 0,1—0,2 g Natriumsuperoxyd in einer Flasche auf einmal mit ca 25 cc gesättigten Barytwassers. Nach Verlauf von 10 Minuten wird die Flüssigkeit samt Niederschlag in eine Lösung von 1—2 g Jodkalium in ca. 30 cc Wasser und 5 cc Salzsäure gebracht. Nach einer halben Stunde wird das ausgeschiedene Jod titriert. 1 cc $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0039 g $Na_2O_2$.

## Magnesium.

*Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel,* über das bisher nur wenige und unvollständige Beobachtungen vorlagen, veröffentlicht Ost[2]) ausführliche Untersuchungen. Nach den Untersuchungen von Wagner soll Chlormagnesium bei Luftabschluß Eisen zu Chlorür auflösen in Folge einer Abspaltung von Salzsäure. Die Versuche des Verf. ergaben, daß die Destillate einer Chlormagnesiumlösung, die mehrere Stunden im Dampfstrome gekocht und dann bis zu einer Konzentration von 20 % an wasserfreiem Chloride eingedampft wurde, völlig frei von Chlor waren. Bei Versuchen mit Chlormagnesiumlösungen bei höherem Drucke im verzinnten und unverzinnten Kupferkessel wurden ebenfalls

1) Arch. d. Pharm. 1902, 437.
2) Chem.-Ztg. 1902, 819; Pharm. Centralh. 1902, 567.

neutrale chlorfreie Destillate erhalten, aber das zurückbleibende Chlormagnesium löste Zinn und Kupfer auf, auch wenn der Kessel möglichst von Oxyd befreit war. Es wurde daher zu den weiteren Versuchen ein Flußeisenkessel von 2,6 l Inhalt benutzt, dessen Innenfläche vor jedem Versuche sorgfältig von Oxyd gereinigt wurde. Nach jedem Versuche war die Innenfläche mit mehr oder weniger schwarzem Oxydoxydul bedeckt, gleichviel, ob mit reinem Wasser oder mit Salzlösungen gearbeitet war. Da bei allen Versuchen vom Beginne des Siedens an die Luft ausgeschlossen war, so muß diese Oxydation auf eine Zersetzung des Wassers durch das metallische Eisen zurückzuführen sein, die nach speziellen Versuchen bereits unter 100° C. beginnt und bei Eisenpulver schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wie aus der beobachteten Wasserstoffentwickelung geschlossen werden muß. Bei den Versuchen mit den verschiedenen Chloriden und Sulfaten zeigte sich, daß nur die beiden Magnesiumsalze Eisen gelöst hatten, und zwar als Oxydulsalz, von dem sie einen Teil rasch als braunes Hydroxyd abschieden. Dabei ist die Auflösung von Eisen nicht proportional der Oxydation des Eisens und der Wasserstoffentwickelung, sodaß klar ersichtlich ist, daß die Auflösung des Eisens nicht eine Säureabspaltung zur Ursache hat, die beim Magnesiumsulfat überhaupt ausgeschlossen ist, sondern eine Umsetzung der neutralen Magnesialösungen mit dem Oxydule des Oxydoxyduls, die sich auch bei niedrigerer Temperatur als der des Dampfkessels vollzieht. Es wird also primär durch das Metall Wasser zersetzt und das sekundär entstandene Eisenoxydul löst sich unter Abscheidung von Magnesia in der Magnesiumsalzlösung. Da nun aber nach Röhrig und Treumann sich Magnesiumsalzlösungen mit äquivalenten Mengen Calciumkarbonat bei höherem Drucke in Calciumchlorid und -sulfat und unlösliches basisches Magnesiumkarbonat und Magnesiumoxyd umsetzen, so wird dadurch im Dampfkessel die eisenlösende Wirkung des Magnesiumsalzes aufgehoben. Aus Versuchen des Verf. geht sogar hervor, daß bereits der vierte Teil der dem Chlormagnesium äquivalenten Kalkmenge zur Verhinderung der Eisenlösung genügt. Eine Gefahr der Auflösung von Eisen im Dampfkessel ist also nur dann vorhanden, wenn der Gehalt des Speisewassers an Magnesiumsalzen denjenigen an Karbonaten um wenigstens das Vierfache übertrifft, bei Kesseln, die mit zehn und mehr Atmosphären arbeiten. Bei fünf Atmosphären müßte das Verhältnis $2^1/_2$ Th. $MgCl_2$ : 1 Th. $CaCO_3$ sein.

*Magnesia-Zement;* von E. Luhmann[1]). Der Sorelsche Magnesia-Zement findet vielfache Verwendung zur Anfertigung von Formsteinen feinster Qualität. Wird stark gebrannter, gepulverter Magnesit mit einer Chlormagnesiumlösung von 20—30° Bé angerührt, so entsteht eine vorzüglich erhärtende Masse, welche wie Gips geformt werden kann und beträchtliche Mengen Sand oder andere pulverisierte Körper bindet. Dieser Sorelsche Zement

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 345.

besitzt die Festigkeit eines guten Sandsteines und läßt sich gut polieren. Die Erhärtung wird dadurch veranlaßt, daß sich Oxychloride des Magnesiums bilden, welche eine feste, krystallinische Beschaffenheit haben. Die Untersuchung erhärteter Zementsteine ergab eine der Formel $Mg(OH)Cl + 5Mg(OH)_2 + 12H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Die Steine verloren beim Erhitzen Wasser, gaben aber keine Salzsäure ab. Es wurden auch Oxychloride der Formel $Mg(OH)Cl + 4Mg(OH)_2 + 5H_2O$ und $Mg(OH)Cl + 2Mg(OH)_2 + 4H_2O$ dargestellt. Der Sorelsche Zement wird in der Weise hergestellt, daß absolut trockenes Chlormagnesium und Magnesit fein zermahlen und innig gemischt werden. Die Aufbewahrung und Versendung erfolgt in dichten Fässern bezw. verlöteten Blechgefäßen. Wird vor dem Anrühren mit Wasser Sägemehl hinzugemischt, so erhält man ein dem Holz ähnliches, aber wesentlich härteres, Xylolith genanntes Material.

## Zink. Kadmium.

*Arsenfreies Zink* soll man nach O. Hehner[1]) auf sehr einfache Weise durch Schmelzen des Zinks mit einer geringen Menge metallischen Natriums in einem Tontiegel erhalten; man rührt die Schmelze so lange, bis das Natrium oxydiert ist. Das zurückbleibende Zink soll nunmehr arsenfrei sein. Nötigenfalls wird das Verfahren wiederholt.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zinkoxyd erhält man *Peroxyde des Zinks;* von diesen existieren nach de Forcrand[2]) drei, und zwar von der Zusammensetzung: $Zn_3O_5$, $Zn_4O_7$ und $ZnO_2$. Ersteres ist bei 100° beständig, während das letztere auch in der Kälte sehr unbeständig ist. Alle Peroxyde sind wasserhaltig und enthalten mindestens so viele Moleküle $H_2O$, wie überschüssige Sauerstoffatome, so daß sie ebenso gut als Verbindungen des Wasserstoffsuperoxyds mit Zinkoxydul, wie als Peroxydhydrate betrachtet werden können. Zwischen ZnO und $Zn_3O_5$ existiert kein Zwischenprodukt.

*Über Magnesium- und Zinksuperoxyd enthaltende Präparate;* von Homeyer[3]). Verf. untersuchte verschiedene Handelspräparate und fand in den Magnesiumpräparaten 19—31,3 % Magnesiumsuperoxyd, in den Zinkpräparaten erheblich mehr, nämlich 52—60 %. Sowohl die Magnesium- wie Zinkpräparate zeichnen sich durch gute Haltbarkeit aus, sodaß sie nach Ansicht des Verf. wohl geeignet sind, eine ausgedehntere Verwendung als dermatologische Arzneimittel zu finden. Letzteres gilt namentlich für das Zinksuperoxyd.

*Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen;* von Otto Mühlhaeuser[4]). Die durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer, Ammoniumacetat enthaltender Zink-

1) The Chemist and Druggist 1902, 747; Pharm. Ztg. 1902, 597.
2) Compt. rend. 134, 601. 3) Apoth.-Ztg. 1902, 697.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 731.

lösung bewirkten Niederschläge von Schwefelzink lassen sich bekanntlich sehr schwer abfiltrieren, das Filtrat ist meist trüb, auch wenn man doppelte Filter anwendet und den Niederschlag vorher gut absetzen läßt. Um festzustellen, ob die Trübung des Filtrats von mitgerissenem Schwefelzink herrührt oder nur durch Schwefel verursacht wird, hat der Verf. Versuche angestellt, indem er den aus einer bestimmten Menge Zink erzeugten Niederschlag von Schwefelzink abfiltrierte, ohne die im Filtrat entstehende Trübung zu berücksichtigen, und nach dem Auflösen in Salzsäure (Veraschen des Filters, Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Kochen, Oxydieren mit etwas Bromwasser) und Neutralisieren mit Ammoniak mittelst einer genau eingestellten Ferrocyankaliumlösung die Zinkmenge ermittelte. Es zeigte sich, daß das in Schwefelzink übergeführte Metall vollständig in dem auf dem Filter verbleibenden Niederschlage enthalten ist. Man muß somit den sich aus dem Schwefelwasserstoff abscheidenden Schwefel als die Ursache der trüben Filtrate ansehen und braucht daher bei Ausführung von Zinkbestimmungen auf diese Trübung keine Rücksicht zu nehmen.

*Über die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums;* von Dmitry Balachowsky[1]). Nach folgendem Verfahren erhält man einen absolut reinen und völlig anhaftenden Niederschlag von metallischem Cadmium. Man löst 1,5 bis 2 g Cadmiumsulfat in 150 ccm Wasser, fügt pro Gramm Salz 5 ccm Salpetersäure hinzu und elektrolysiert bei 60° in einer verkupferten Classenschen Schale mittelst eines Stromes von anfangs 2,8 Volt und 0,4 Amp. $ND_{100}$ und zum Schluß 3,5 Volt und 0,6 Amp. $ND_{100}$. Man überzeugt sich von der Beendigung der Fällung durch Schwefelammon oder eine dritte Kathode, unterbricht sodann den Strom, wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol und trocknet ihn bei 100°. Das Metallhäutchen ist an der Luft mehrere Tage lang beständig. Ferner kann man das Cd nach dem vom Verfasser für die elektrolytische Bestimmung des Bi angegebenen Verfahren bestimmen. 2 g Kadmiumsulfat löst man in 150 ccm Wasser, fügt 3 g Harnstoff hinzu und elektrolysiert 6 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 60° in einer rauhen Classenschen Schale mit einem Strom von 2,5 Volt und 0,3 Amp. $ND_{100}$. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol, ohne den Strom zu unterbrechen und trocknet bei 100°. — Schließlich erhält man gleichgute Resultate, wenn man 2 g Kadmiumsulfat in 120 ccm Wasser löst, pro Gramm Salz 3 ccm Form- oder Acetaldehyd hinzufügt und in einer nicht verkupferten, rauhen Classenschen Schale 8 bis 10 Stunden lang bei mäßiger Wärme mit einem Strom von 2,5 bis 3,3 Volt und 0,4 bis 0,6 Amp. $ND_{100}$ elektrolysiert. Man wäscht ohne den Strom zu unterbrechen. — Größere Mengen von Cl, Br oder J und ein größerer Überschuß von $HNO_3$ sind zu vermeiden.

H. Miller und W. Page[2]) unterzogen die verschiedenen Methoden der *quantitativen Bestimmung des Kadmiums* einer

1) Comp. rend. 131, 371. 2) Ztschr. anorg. Chem. 1901, 28, 223.

kritischen Prüfung die zu folgenden Ergebnissen führte. 1. Die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums ist sehr genau und gibt zufriedenstellende Zahlen, wenn man einen großen Überschuß von Cyankalium vermeidet, und wenn andere Salze nicht zugegen sind. 2. Die Karbonatmethode ist mühsam und ungenau. 3. Kadmiumammoniumphosphat enthält ein Molekül Krystallwasser, es entspricht der Formel $Cd(NH_4)PO_4 . H_2O$ und kann unzersetzt bei 100—103° getrocknet werden. 4. Kadmium kann mit großer Genauigkeit bestimmt werden durch Ausfällung in der Kälte in neutraler Lösung mit einem großen Überschuß von Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$. Der Niederschlag muß über Nacht stehen bleiben. Er kann auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und als $Cd(NH_4)PO_4 . H_2O$ gewogen oder auch in Pyrophosphat $Cd_2P_2O_7$ übergeführt werden.

## Quecksilber.

*Maßanalytische Bestimmung von Quecksilber und Silber.* Folgende zwei Verfahren sind von E. Rupp und L. Krauss[1]) als sicher und rasch ausführbar empfohlen worden. — *Quecksilberbestimmung:* Als Versuchsflüssigkeit diente eine Lösung von 25,3529 grm reinsten Quecksilberoxydes in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, die mit Wasser auf 1000 ccm ergänzt worden war. 10 ccm dieser Lösung wurden mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt, dazu 1—2 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung, sowie eine zur vollständigen Entfärbung hinreichende Menge, ca. 30 %, Salpetersäure hinzugesetzt. Sodann wurde mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung in der üblichen Weise bis zur bestehen bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titriert. — *Quecksilber und Silber.* 10 ccm der Merkurisalzlösung und 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung werden wie oben mit Wasser, Eisenalaun und Salpetersäure versetzt und dann in der üblichen Weise mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung bis zum Erscheinen der charakteristischen Endreaktion titriert, die hier mit derselben Schärfe wie bei den Einzeltitrationen eintritt. Die Rhodanlösung erzeugt zunächst keine Fällung, ein Beweis, daß das Quecksilber zuerst in Rhodanid übergeführt wird, welches sich anfangs in noch unverändertem Merkurinitrat auflöst, während das Silber erst in zweiter Linie gefällt wird. Nachdem so die Summe beider Komponenten ermittelt worden war, wurde in einer Mischung von je 10 ccm der beiden Lösungen das Silber nach Gay-Lussac mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumchloridlösung titriert, indem die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatze von Chlornatriumlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt wurde.

*Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink* teilte Cohn[2]) mit. Da Quecksilberrhodanid $Hg(SCN)_2$ ein im Wasser äußerst schwer löslicher Körper ist, so kann man die Quecksilberlösung mit einem gemessenen

1) D. chem. Ges. Ber. 1902, 35, 2015; d. Chem.-Ztg., Rep. 172.
2) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 354.

Überschusse von $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonium versetzen und nach Zusatz von Eisenalaun und Salpetersäure mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat zurücktitrieren. Die Rücktitration mit Silbernitrat schließt allerdings die Anwendbarkeit auf Quecksilberchlorid oder salzsaure Lösungen aus. Das Quecksilberrhodanid bildet mit Alkalirhodaniden komplexe Verbindungen, von denen die vom Typus $R^I_2Hg(SCN)_4$ in Wasser leicht löslich sind, und eine Anzahl von Metallen aus ihren Salzlösungen als Quecksilberdoppelrhodanide fällen. Diese sind bei Kupfer und Zink im Wasser fast unlöslich und eignen sich daher sowohl zur gewichtsanalytischen als auch zur volumetrischen Bestimmung der Metalle. Man fällt mittelst eines gemessenen Überschusses einer Lösung von Kaliumquecksilberrhodanid das Kupfer und Zink aus und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat die überschüssige Rhodanidlösung nach Volhard zurück.

*Eine Verbesserung der trockenen Quecksilberprobe* gibt Biewend[1]) an. Nach der Eschka'schen Golddeckelmethode durfte in der verwendeten Probemenge nicht mehr als 0,15 bis 0,2 g Quecksilber vorhanden sein, für reichere Erze gab die Methode ungenaue Resultate. Außerdem ist die kondensierte Quecksilbermenge Verflüchtungsverlusten ausgesetzt, weil sie während der ganzen Destillation der Hitze des Tiegelrandes und der glühenden Eisenfeildecke ausgesetzt ist. Verf. ersetzt die Eisenfeile durch Kupferfeile und bedeckt sie mit einer Schicht Magnesia, Kieselguhr oder Asbest. Das Kühlwasser wird mehrfach erneuert und die Destillation in zwei Abschnitte zerlegt. Zunächst wird die Hauptmenge des Quecksilbers durch zehn Minuten langes Erhitzen des Tiegels mit einer Spiritusflamme ausgetrieben, dann der Deckel ausgewechselt und der Tiegelboden zehn Minuten lang auf Rotglut erhitzt. Dabei wird der Porzellantiegel in eine mit einem passenden Ausschnitte versehene Asbestplatte eingesetzt, so daß der Tiegelrand nicht direkt durch die Flamme erwärmt werden kann.

*Die Darstellung von Hydrargyrum oxydatum rubrum auf nassem Wege* führt nach Em. Dufau[2]) zu einem ganz besonders reinen und für therapeutische Zwecke sehr empfehlenswerten Präparat, welches die wertvollen Eigenschaften des Hydrarg. oxyd. rubr. und flav. in sich vereinigen soll. Man erhält ein solches Präparat auf folgende Weise: 125 Th. Kaliumkarbonat werden in 500 Th. Wasser gelöst und zu der kochend heißen Lösung nach und nach eine Lösung von 100 Th. Quecksilberchlorid in 1500 Th. Wasser zugegeben, wobei die Flüssigkeit im Kochen erhalten werden muß. Der sich absetzende Niederschlag wird dann ausgewaschen, bis das Ablaufende keine Chlorreaktion mehr gibt u. s. w. Man erhält so ein rotgelbes amorphes Pulver, welches allen Ansprüchen des Arzneibuches entsprechen und nach jeder Richtung hin im Stande sein soll, die zur Zeit gebräuchlichen zwei Oxyde zu ersetzen.

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 251.
2) Rép. de Pharm. 1902, Nr. 10; Pharm. Ztg. 1902, 877.

*Hydrargyrum oxydatum rubrum via humida paratum.* Nach einer Vorschrift von E. Million [1]) erhält man auf nassem Wege ein absolut reines rotes Quecksilberoxyd nach folgender Vorschrift: Hydrarg. bichlorat. 100, Aq. destillat. 500, Kal. carbonic. 180, Aq. destill. calid. 500. Man erhitzt die Quecksilberchloridlösung in einem Kolben von 2 l Inhalt zum Sieden, setzt dann die Kaliumkarbonatlösung hinzu, erhitzt weiter, bis die braune Farbe des entstandenen Niederschlages in lebhaftes Rot übergegangen ist, läßt absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, fügt 500 Teile Wasser hinzu, das 15 bis 20 Teile Kalilauge enthält, erhitzt abermals zum Sieden, sammelt dann den entstandenen Niederschlag und befreit denselben durch Auswaschen vollständig von Kaliumchlorid. Man erhält so ein orangerotes, völlig flüchtiges Pulver, das sich leicht und ohne Aufbrausen in Säuren löst. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form sehr kleiner Krystalle. Es läßt sich in Salben sehr leicht verteilen und bewirkte in Augensalben nicht die geringsten Reizerscheinungen. Em. Dufau hält das so bereitete Quecksilberoxyd für sehr geeignet zur Aufnahme in die Pharmakopöen als einheitliches Präparat an Stelle der bisher verwendeten Oxyde (Hg. oxydatum rubrum und flavum), deren Eigenschaften es vereinigt, ohne daß es eine schädliche Reizwirkung ausübt.

*Über die Aufbewahrung von Quecksilberchloridlösung* haben die Versuche von Greenish und Smith [2]) folgende Resultate ergeben: 1. Die Lösung von Sublimat in destilliertem Wasser hält sich in weißen, grünen und blauen Flaschen genügend, wenn sie nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. 2. Gewöhnliche und weiße Flaschen unterscheiden sich in ihrer Wirkung nicht merklich. 3. Der sehr geringe entstehende Niederschlag besteht aus Merkurochlorid. 4. Die Lösung mit Leitungswasser gibt in blauen, grünen oder weißen Flaschen einen reichlichen Niederschlag. 5. Helles Licht bewirkt eine stärkere Zersetzung als diffuses. 6. Die Zersetzung tritt nicht ein im Dunkeln oder in bernsteinfarbenen Flaschen, die sogar die Wirkung des direkten Sonnenlichts aufheben, oder bei Leitungswasserlösung wenigstens wesentlich abschwächen.

*Über Quecksilberoxybromid;* von Th. Fischer und H. von Wartenberg [3]). Aus den Untersuchungen der Verff. geht hervor, daß das Quecksilberbromid nur die folgenden 5 Oxybromide zu bilden vermag: $4HgO.HgBr_2$ in zwei Modifikationen, $7HgO.2HgBr_2$ in zwei Modifikationen und $3HgO.HgBr_2$. Die 4 Oxybromide von der Zusammensetzung $4HgO.HgBr_2$ und $7HgO.2HgBr_2$ sind in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, von Säuren werden sie schnell, von Kali- und Natronlauge teilweise zersetzt. Trockenes Ammoniakgas wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme ein, die wässerige Ammoniaklösung erzeugt dagegen aus diesen Oxybromiden einen gelben Körper,

---

1) Ann. Chim. Phys. 18, 368.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 85. 3) Chem.-Ztg. 1902, 966.

das bekannte Oxydimerkurammoniumbromid. Werden diese 4 Quecksilberoxybromide mit Bromkaliumlösung erwärmt, so verwandeln sie sich in Quecksilberbromid, während die überstehende Bromkaliumlösung stark alkalisch reagiert. Beim Erhitzen bis auf 230° zerfallen alle 4 Salze in Quecksilberoxyd und Quecksilberbromid, welches sublimiert. Das spezifische Gewicht der beiden Modifikationen des Salzes $4HgO.HgBr_2$ ist 8,73. Bei dem Oxybromid $7HgO.2HgBr_2$ lassen sich beide Modifikationen durch ihr spezifisches Gewicht unterscheiden, da die feinpulverige, durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat auf Quecksilberbromidlösungen erhaltene Verbindung ein spezifisches Gewicht von 8,25 und das durch direkte Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Quecksilberbromid erzeugte Salz ein spezifisches Gewicht von 9,13 besitzt. — Das Quecksilberoxybromid $3HgO.HgBr_2$ zeigt in seinem Verhalten bemerkenswerte Unterschiede gegen die übrigen Oxybromide. Es zerfällt beim Erhitzen erst bei viel höherer Temperatur in Quecksilber, Sauerstoff und Quecksilberbromid. Beim Erwärmen mit Alkalilauge bleibt es unverändert, wird jedoch sowohl durch Ammoniakgas, als auch durch wässeriges Ammoniak in das Oxydimerkurammoniumbromid übergeführt.

*Die Prüfung von Hydrargyrum jodatum flavum auf freies Quecksilber* wird so lange notwendig erscheinen, als dieses einfache Präparat lediglich nach der bekannten Zusammenreibungsmethode dargestellt wird. H. Enell[1]) fand in fünf verschiedenen Handelspräparaten zwischen 1,22 und 5,02 % freies Quecksilber. Zur möglichst schnellen und sicheren Bestimmung desselben hat er ein praktisches Verfahren ausgearbeitet, welches im wesentlichen darin besteht, daß das Quecksilberjodür mittelst Kaliumjodid gelöst und die Mischung sodann mit überschüssiger Jodlösung versetzt wird. Aus dem verbrauchten Jod läßt sich dann die Menge des vorhanden gewesenen freien Hg berechnen.

*Hydrargyrum bijodatum.* Die Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberjodids stimmen nach Gehe & Co. nicht mit den Forderungen des Arzneibuches überein. In 20 Teilen siedenden Weingeistes vom spezifischen Gewichte 0,830 bis 0,834 lösen sich nur 0,6 Teile, nicht 1 Teil; die verlangte Löslichkeit tritt erst bei Weingeist vom spezifischen Gewichte 0,811 (= 94 Gewichtsprozenten) ein. Das zur Untersuchung benutzte Präparat wurde vorher auf seine Reinheit geprüft; es enthielt weder Chlorid, noch die Doppelverbindung von Chlorid und Jodid. Die mit anderen Handelspräparaten vorgenommenen Paralleluntersuchungen gaben genau die gleichen Resultate[2]).

*Diquecksilberammoniumnitrit* stellte C. Ray[3]) dar. Merkuronitrit zersetzt sich teilweise beim Auflösen in Wasser und gibt dabei metallisches Quecksilber und eine Lösung von Merkuri- und Merkuronitrit. Setzt man zu dieser Lösung die hinreichende Menge

1) Pharm. Ztg. 1902, 491. 2) Handelsber. v. Gehe & Co. 1902, April. 3) Chem.-Ztg. 1902, 26, 428.

Natriumchlorid und filtriert, so erhält man eine Lösung von Merkurinatriumnitrit, welche mit überschüssigem Ammoniak einen weißen Niederschlag eines neuen Salzes, des Diquecksilberammoniumnitrits $2\,NHg_2NO_2 + H_2O$ gibt. Beim Auflösen desselben in Salzsäure und Abdampfen der Lösung hinterbleibt ein neues Merkuriammoniumchlorid $2\,HgCl_2$, $NH_4Cl$, ein weißes, krystallinisches, flüchtiges und schmelzbares Salz. Das entsprechende Bromid kann in ähnlicher Weise erhalten werden. Mit nicht überschüssiger Kalilauge geben diese Doppelsalze Diquecksilberammoniumchlorid bezw. -bromid $2\,NHg_2Cl$, $HgCl_2$ bezw. $2\,NHg_2Br$, $HgBr_2$; mit Kalilauge im Überschuß entstehen die zur Hälfte hydratisierten Salze $2\,NHg_2Cl$, $H_2O$ und $2\,NHg_2Br$, $H_2O$.

J. Billitzer[1]) berichtete über die *elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen.* Kolloidales Quecksilber entsteht bei der Elektrolyse (Strom von 220 Volt) sehr verdünnter Merkuronitratlösungen an Platin-, Zink-, Eisen-, Blei-, Nickel-Elektroden. Je größer die Elektrode ist, desto mehr wird unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung des Kolloids begünstigt. Diese Erscheinungen zeigten sich, wenngleich in schwächerem Grade, auch am Silber. Es gelang auch, reines kolloidales Quecksilber zu gewinnen, in dem die Bredigsche Zerstäubungsmethode mit Amalgamen oder Quecksilberniederschlägen auf Drähten, die nicht selbst zerstäuben, ausgeführt wurde. Auf dieselbe Weise gelang es auch, Metalle zu zerstäuben, die teils noch nicht auf diesem Wege, teils überhaupt noch nicht im kolloidalen Zustande dargestellt werden konnten, wie Kupfer, Nickel, Eisen, Zink und Blei.

## Aluminium.

*Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums.* Durch einen Zusatz von 4—7 % Phosphor läßt sich die Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums erhöhen. Weitere Versuche haben gezeigt, daß man sowohl mit einem geringeren, wie mit einem höheren Phosphorzusatze ein Metall erhält, welches im wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt. Bei einem Zusatze von 7—15 % Phosphor wird das Aluminium außerordentlich hart und zähe, so daß es sich für Schmiedestücke der verschiedensten Art eignen soll. Bei 3 % Zusatz ist das Metall für Hufbeschläge gut geeignet, bei 2 % gut walzbar. D. R.-P. 137003. W. Rübel, Berlin[2]).

*Über die Aluminiummagnesium-Legierungen;* von O. Boudouard[3]). Im Verlauf seiner Arbeiten über die Schmelzbarkeit der Aluminiummagnesium-Legierungen hatte Verf. die Existenz von mindestens zwei gut definierten Verbindungen, $AlMg$ und $AlMg_2$, vorausgesagt. Außer diesen beiden Verbindungen hat Verf. jetzt noch eine dritte von der Zusammensetzung $Al_4Mg$ iso-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 1929. 2) Apoth. Ztg. 1902, 857.
3) Compt. rendus 133, 1003—5.

liert. — Es wurden durch Zusammenschmelzen von Mg mit wechselnden Mengen von Al 9 Legierungen dargestellt und dieselben zunächst unter dem Mikroskop untersucht und dann zwecks Isolierung der einzelnen Verbindungen wie folgt behandelt: Bei der Einwirkung von kalter, 10%iger Chlorammoniumlösung oder kalter 10%iger Salzsäure auf die Legierung aus 30 Al + 70 Mg hinterblieb ein Krystallpulver von der Zusammensetzung $AlMg_3$ und dem spez. Gew. 2,03. Durch Behandlung der Legierung aus 40 Al + 60 Mg oder 50 Al + 50 Mg mit heißer, 10%iger Chlorammoniumlösung ließ sich die Verbindung AlMg (D. 2,15) isolieren. — Der beste Weg zur Darstellung der Verbindung $Al_4Mg$ besteht in der Einwirkung von kalter, 10%iger Salzsäure auf die Legierung aus 70 Al + 30 Mg. Das spez. Gew. beträgt 2,58.

*Über die technologischen Eigenschaften des Magnaliums* machte Diegel[1]) folgende Angaben. Mittelst schneidender Werkzeuge einschließlich der Feile ist es leichter zu bearbeiten als Aluminium, wenn es mehr als 14% Magnesium enthält. Hämmerbar in kaltem Zustande ist es bei einem Gehalte von 14% und weniger Magnesium. Bei größerem Magnesiumgehalte wird es spröde und bricht beim Hämmern. Bei 6% und weniger Magnesium kann durch das Kaltverdichten eine erhebliche Steigerung der Festigkeit erzielt werden. Die Schmiedbarkeit ist bei einem Gehalte von 6% und mehr Magnesium gleich Null. Bei einer Temperatur von eben Dunkelrotglut fällt das Magnalium auseinander, bei geringerer Temperatur ist es brüchig. Magnalium mit 2 bis 4% Magnesium lässt sich nach dem Erwärmen auf 400° C. ähnlich wie rotglühendes Kupfer schmieden. Die Schmelztemperatur ist ungefähr 600° C. Weichlöten mit Zinnlot ist in gewöhnlicher Weise nicht ausführbar. Gegen Seewasser ist es sehr unbeständig, sodaß es für Schiffszwecke kaum anwendbar ist.

*Über einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums* berichtete O. Brunck[2]). Kupfer-Aluminium $Cu_4Al_9$. Schmilzt man gleiche Gewichtsteile Kupfer und Aluminium zusammen, so erhält man einen spröden, silberweißen, von großen Krystallen durchsetzten Regulus. Arbeitet man mit nicht zu kleinen Mengen und gießt in dem Augenblicke ab, wo die Schmelze zu erstarren beginnt, so erhält man prachtvolle, silberweiße, spiessige Krystalle von $Cu_4Al_9$. Eisen-Aluminium $FeAl_3$ läßt sich in eisengrauen, spiessigen Krystallen isolieren, wenn man den Regulus aus einem Teil Eisen und 3 Teilen Aluminium mit 2%iger Salzsäure behandelt. Ähnlich lassen sich erhalten Nickel-Aluminium $NiAl_3$ in glänzenden, federförmig verwachsenen Krystallen und Kobalt-Aluminium $Co_3Al_{13}$ in ähnlichen, etwas dunkleren Krystallen. — Mangan-Aluminium $Mn_3Al_7$ läßt sich aus einem Regulus mittelst 2%iger Salzsäure isolieren, den man durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Mangan und 6 Teilen Aluminium unter einer Koch-

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 303.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 2733.

salzdecke gewinnt. — Platin-Aluminium $Pt_3Al_{10}$. Zusammenschmelzen von 1 Teil Platin und 6 Teilen Aluminium und Behandeln des Regulus mit 2 %iger Salzsäure. Derbe, bronzeglänzende Krystalle.

## Thallium.

*Volumetrische Bestimmung des Thalliums;* von V. Thomas[1]). Das Prinzip der Methode ist bereits 1889 von Feit angegeben worden und besteht darin, dass ein Thallisalz bei der Behandlung mit Jodkalium einen grünschwarzen Niederschlag liefert, den man als ein durch Zerfall eines unbeständigen Trijodids entstandenes Gemisch von Thallojodid und Jod: $TlJ_3 = TlJ + J_2$ betrachten kann. Feit erhielt indessen, wahrscheinlich durch Verwendung von unreinen Thallisulfat, unbefriedigende Resultate. Bei der Nachprüfung der Methode ging Verfasser von dem leicht rein erhältlichen Thallochlorid aus und verwandelte dieses durch Einwirkung von $KClO_3$ und HCl in Thallichlorid, entfernte das freie Chlor durch genügend lange fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit, setzte nach einander einen Überschuß titrierter Natriumhyposulfitlösung und jodatfreier Jodkaliumlösung, sowie 1 ccm Stärkelösung hinzu und titrierte die Flüssigkeit mit Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung. Die Methode ist sowohl bei verdünntem, als auch bei konzentrierten Lösungen gleich gut anwendbar und wird durch die Gegenwart von Ammoniak- und Alkalisalzen nicht beeinflußt. — Diese Methode läßt sich auch leicht in eine solche zur *Bestimmung der Jodide* umwandeln, wenn man in Gegenwart eines Überschusses von Thallisalz arbeitet[2]). In diesem Fall scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium kein Gemisch von Thalliumjodid und Jod aus, sondern es wird gemäß der Gleichung; $TlCl_3 + 2KJ = TlCl + 2KCl + J_2$ Jod frei gemacht, und die Flüssigkeit bleibt bei genügender Verdünnung klar. Sind außer den Jodiden nur Chloride vorhanden, so verjagt man das frei gemachte Jod durch Kochen, sind aber gleichzeitig auch Bromide zugegen, so hat die Entfernung des freien Jods durch Hindurchleiten eines Luftstromes zu erfolgen. Nach Beendigung dieses Prozesses wird in der erkalteten Flüssigkeit das nicht in Reaktion getretene Thallisalz in der vom Verfasser angegebenen Weise bestimmt. Geht man von einer bestimmten Menge Thallichlorid aus, so erhält man auf diese Weise die Menge des zu Thallochlorid reduzierten Thallisalzes und damit auch die Menge des vorhanden gewesenen Jodids.

## Eisen.

*Über eine eigentümliche Reaktion bei Eisen und Stahl* berichtete V. v. Cordier[3]). Zufällig wurde ein starker Karbylamingeruch beobachtet, als käufliches Eisenpulver in verdünnter Salzsäure gelöst und, während die Wasserstoffentwickelung noch im

1) Compt. rend. 134, 655 u. 57. 2) Compt. rendus 134, 1141—43.
3) Monatsh. f. Chem. 1902, 23, 217.

Gange war, mit Ammoniak versetzt wurde. Die eingehende Untersuchung nach der Ursache dieser Reaktion führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Wird kohlenstoff- und stickstoffhaltiges Eisen in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure gelöst, während der Wasserstoffentwickelung oder auch später mit Alkali oder Ammoniak übersättigt, so tritt deutlich der Geruch nach Isonitril auf. 2. Chemisch reines Eisen zeigt die Reaktion nicht; Kohlenstoff- oder Stickstoffgehalt des Eisens allein genügt nicht zum Zustandekommen der Reaktion. Es müssen beide in der betr. Eisenprobe vorhanden sein. Ein Mischung von kohlenstofffreiem stickstoffhaltigen und stickstofffreiem kohlenstoffhaltigen Eisenpulver gibt den Karbylamingeruch nicht. Wahrscheinlich sind die beiden Elemente in der Form eines Radikales im Eisen vorhanden, da die Reaktion eintritt, wenn erwähnte Mischung andauernd stark geglüht wird. 3. Die Intensität der Reaktion hängt vom Stickstoffgehalt ab, das Vorhandensein von Kohlenstoff vorausgesetzt. 4. Die flüchtige Verbindung ist höchstwahrscheinlich Äthylkarbylamin.

*Zur Bestimmung des Eisens in Arzneimitteln, Nahrungsmitteln usw.* empfehlen F. Seiler und A. Verda[1]) ein kombiniertes kolorimetrisches und titrimetrisches Verfahren, welches sich auf folgende Beobachtungen gründet: Wenn man eine verdünnte hellrote Lösung von Eisenrhodanat mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt, so tritt das Verschwinden der erst rot-braun werdenden Färbung und das Erscheinen einer sichtbaren grünen Färbung (die nach einiger Zeit in Blau übergeht) ziemlich scharf auf bei dem Punkte, wo die angewendete Menge des Ferrocyankaliums der von der Theorie zum Versetzen des Eisensulfocyanates verlangten entspricht. So lange nur eine Spur von Eisenrhodanat vorhanden ist, läßt sich die Färbung von Berliner Blau nicht sehen und die Lösung erscheint noch braun. Die Gleichung, nach der die Reaktion vor sich geht, ist folgende $3[Fe(CN)_6K_4] + 2Fe(CNS)_6 = [Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12KSCN$. Nach dieser Gleichung entsprechen 1104 Kaliumferrocyanid 224 Eisen, so daß 4,92 vom ersten 1 g Eisen entspricht. Als Titrirlösung verwenden die Verff. eine solche, die 0,97 g (?) Kaliumferrocyanid in 1 Liter Wasser enthielt. Von dieser Lösung entsprechen 5 ccm 0,001 g Eisen. Die zu untersuchende gelöste Substanz, in der das Eisen in Ferrichlorid umgewandelt worden ist, wird auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm von dieser Lösung werden in einem Meßzylinder mit überschüssigem Ammoniumrhodanat behandelt und auf 50 ccm verdünnt. 10 ccm von dieser Verdünnung werden in ein Becherglas gebracht, mit Wasser gemischt, bis man eine hellrote Färbung bekommt, und dann, wie angegeben mit Ferrocyankalium titrirt. Jedes angewendete Kubikzentimeter von der Titrirlösung entspricht dann 0,001 g Eisen, das in 10 ccm von der ersten Lösung vorhanden ist. Multipliziert man mit 10, so erhält man die Menge Eisen, die in der unter-

1) Chem.-Ztg. 1902, 804; Pharm. Ztg. 1902, 709.

suchten Substanz vorhanden war. Bei sehr verdünnten Eisenlösungen bringt man Ammoniumrhodanat direkt in die Flüssigkeit, verdünnt auf 100 ccm, nimmt davon 20 ccm und titrirt; wie oben angegeben. Jedes angewendete Kubikzentimeter der Titrirlösung entspricht 0,001 g Eisen.

*Über die Abscheidung des Eisens;* von Paul Nicolardot[1]). Nach den Beobachtungen von Wyrouboff färbt sich eine neutrale Eisenchloridlösung bei andauerndem Kochen immer dunkler und scheidet dann auf Zusatz eines Sulfats einen Niederschlag von komplexem Ferrisulfat ab, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur und Verdünnung der Flüssigkeit schwankt. Letztere nimmt gleichzeitig eine stark sauere Reaktion an. Die Abscheidung des Ferrisulfats ist jedoch nur dann eine vollständige, wenn die Azidität der Flüssigkeit einen gewissen Grad nicht überschreitet. Man muß, um z. B. 1 g Fe auf diese Weise quantitativ abzuscheiden, die Verdünnung der Flüssigkeit sehr weit treiben und das Erhitzen sehr lange fortsetzen, sodaß dieses Verfahren eine praktische Bedeutung kaum besitzen kann. Erhitzt man indessen das Eisenchlorid auf 125° bis zur Gewichtskonstanz, so hinterbleibt eine komplexe Verbindung, in der das Verhältnis von Fe:Cl = 1:1 ist und deren Sulfat unlöslich ist. Man verfährt zur quantitativen Abscheidung des Eisens wie folgt. Man löst die betreffende Substanz (Legierung) in Königswasser, dampft die Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, um die Salpetersäure zu entfernen, erhitzt den Rückstand 4 Stunden lang auf 125°, spült die Masse in einen Kolben und verdünnt auf 500 ccm. Diese Flüssigkeit erhitzt man sodann zum Sieden, setzt etwa 1 g $(NH_4)_2SO_4$ hinzu, entfernt den Kolben nach etwa viertelstündigem Erhitzen vom Feuer, läßt absitzen und filtriert den Niederschlag sofort unter Verwendung eines verstärkten Filters ab. Ist gleichzeitig Quecksilber oder Kadmium vorhanden, deren Chloride bei 125° flüchtig sind, so neutralisiert man genau mit Ammoniak, setzt Ammoniumsulfat hinzu, kocht, filtriert und neutralisiert von neuem bis zum Erscheinen eines Niederschlages, der aus komplexem Ferrisulfat besteht. Die sauer gebliebene Flüssigkeit kocht man jetzt von neuem ohne Zusatz von Ammonsulfat, wodurch die Abscheidung des Fe eine vollständige wird. — Das Eisen wird unter den gleichen Bedingungen auch durch Phosphate, Seleniate, Arseniate, Vanadate, Molybdate etc. gefällt, Man kann also auf diese Weise mit dem Eisen Se, P, As, V, Mo niederschlagen und diese Bestandteile des Niederschlages durch Schmelzen mit Alkali oder Salpeter-Soda-Gemisch abtrennen.

*Zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen* wird nach Lindlay die Bildung von Methylenblau aus salzsaurem p-Phenylendimethyldiamin durch Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff benutzt. Die Stärke der auftretenden Färbung soll proportional dem Schwefelwasserstoffgehalte sein. Demgegenüber weist Naske[2]) darauf hin, daß aus dem im Eisen enthaltenen Schwefel durch

---

1) Compt. rendus 133, 686—88. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 92.

Säuren Schwefelwasserstoff und Dimethylsulfid entweiche, und daß sich daraus beim Auffangen in Natronlauge Natriumsulfid, Natriumsulfhydrat und Polysulfide bilden, ferner daß der Schwefelwasserstoff nicht quantitativ absorbiert wird, und die Sulfidlösungen sich in Thiosulfat- und Sulfatlösungen umsetzen. Andererseits werden auch Methylenblaulösungen durch Schwefelwasserstoff oder Thiosulfatlösungen entfärbt. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit dem von Lindlay empfohlenen Lauthschen Violett. Die Methode eignet sich also nur zum qualitativen Nachweise, nicht aber zu quantitativen Bestimmungen, was ja auch bei der Nitroprussidnatriumreaktion der Fall ist.

*Zur schnellen Bestimmung des Phosphors in Eisen* gibt Ramorino[1]) folgendes Verfahren an: 0,5 g, oder von phosphorreichen Eisensorten 0,25 g, werden in 40 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht gelöst, auf 50 ccm verdünnt, Kieselsäure und Graphit abfiltriert und das Filtrat mit Permanganat (10 g in 1 Liter) oxydiert. Das entstehende Manganperoxyd wird mit etwas weißem Zucker reduziert, sodaß sich beim Erwärmen die Lösung klärt; dann neutralisiert man mit Ammoniak, gibt 50 ccm Molybdänlösung hinzu und erwärmt auf 80° C. Der Niederschlag wird fünf Minuten geschüttelt, durch ein trocknes Filter abfiltriert, dreimal mit 1 %iger Salpetersäure und 0,1 %iger Kaliumnitratlösung gewaschen, dann Filter und Niederschlag in den ursprünglichen Kolben zurückgebracht, der Niederschlag in 10 ccm Normalsodalösung gelöst und der Phosphor mit Normalsalpetersäure zurücktitriert. Zur Titerstellung werden 0,062 g (= 0,001 g Phosphor) bei 100° C. getrockneten Phosphormolybdates in 100 ccm Normalsodalösung gelöst und unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Normalsalpetersäure titriert. Die ganze Bestimmung soll nur 20 bis 30 Minuten in Anspruch nehmen.

*Herstellung und Eigenschaften einer dialysierten Eisenflüssigkeit, welche zur Anfertigung indifferenter Eisenpräparate verwandt werden kann;* von C. Jungclaussen[2]).

*Über eine neue Darstellungsweise des Eisenoxyduls;* von J. Férée[3]). Setzt man festes Eisenamalgam der Einwirkung trockner Luft aus, so zersetzt es sich in schwarzes Eisenoxydul und metallisches Quecksilber. Man trennt beide durch Abschlämmen mit Wasser und Waschen (durch Dekantieren) mit Alkohol und Äther. Bei längerer Berührung mit Wasser oder feuchter Luft geht das Eisenoxydul in rotes Eisenoxyd über; beim Erhitzen verbrennt es gegen 350° unter Funkensprühen zu $Fe_3O_4$. — Verf. konstatierte, daß die Eisenamalgame entgegen den Angaben der Litteratur bei Abschluß des Luftsauerstoffs völlig beständig sind. Tritt Zersetzung ein, so ist diese stets mit einer Oxydation verbunden.

*Über die Krystallisation des Eisenoxyds;* von Alfred Ditte[4]).

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 107. 2) Apoth. Ztg. 1902, 785. Abbldgen.
3) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 615—16.
4) Compt. rend. 134, 507—12.

Wird ein Gemisch von krystallisiertem Ferrosulfat und Kochsalz geglüht und die geschmolzene Masse mit heißem Wasser ausgezogen, so hinterbleiben glänzende Blättchen von Eisenoxyd. Erklärt wird dieser Krystallisationsvorgang bis jetzt auf zweierlei Weise. Einerseits wird angenommen, daß lediglich eine mechanische Wirkung des sich bei der Reaktion verflüchtigenden NaCl vorliegt, andererseits, daß sich das entstehende Eisenoxyd im geschmolzenen Kochsalz auflöst und beim Erkalten auskrystallisiert. Beide Erklärungen sind, wie Verf. eingehend begründet, nicht zutreffend. Die Bildung der immerhin geringen Menge von krystallisiertem Eisenoxyd ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß das Eisenoxyd bei hoher Temperatur sich in einer Atmosphäre von Salzsäuregas und Wasserdampf befindet, also unter Bedingungen, die nach den Untersuchungen von Sainte-Claire Deville äußerst günstig für eine Mineralisation des Eisenoxyds sind. Können sich keine HCl-Dämpfe bilden, z. B. in dem Fall, wenn man mit völlig wasserfreiem $FeSO_4$ arbeitet, so ist auch die Bildung von krystallisiertem Eisenoxyd gleich Null. Wenn tatsächlich die Gegenwart von HCl der Grund für die Bildung von krystallisiertem Eisenoxyd ist, so muß man mit HF noch bessere Resultate erhalten können, weil diese Säure in Bezug auf Mineralisationsvermögen die HCl noch übertrifft. In der Tat entstehen größere und schönere Eisenoxydkrystalle, wenn man der Mischung von gleichen Teilen Kochsalz und krystallisiertem Ferrosulfat 2 bis 3 % Fluorkalium zusetzt. Die Menge des zugesetzten Fluorids darf jedoch nur eine minimale sein, weil im andern Fall schwerlösliche Fluorverbindungen entstehen. — Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Aluminiumsulfat geben beim Glühen mit Kochsalz kein krystallinisches Oxyd.

## Mangan.

*Zur Darstellung von Chlor mittelst übermangansaurer Salze* empfiehlt C. Graebe[1]) das jetzt billig im Handel zu habende krystallisierte *Calciumpermanganat.* Man bringt das feste Salz in den Kolben und läßt konzentrierte Salzsäure aus einem Tropftrichter zutropfen. Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte, es scheidet sich hierbei Mangandioxyd aus, und die zugetropfte Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nachher muß man die Entwickelung durch Erhitzen zu Ende führen.

*Die Einwirkung der Hitze auf Kaliumpermanganat* studierte G. Rudorf[2]). Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die Zersetzung bei der Temperatur der gewöhnlichen Bunsenschen Flamme ziemlich genau folgender komplizierten Reaktion entspricht: $10 KMnO_4 = 3 K_2MnO_4 + 7 MnO_2 + 6 O_2 + 2 K_2O$. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion jedenfalls anders, und will der Verf. dieselbe bei verschiedenen Temperaturen studieren.

*Zur Erklärung der Einwirkung von Permanganat auf Wasser-*

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35—43.
2) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 27, 58.

*stoffperoxyd* stehen sich zur Zeit zwei Hypothesen gegenüber: die Traubesche, welche die leichte Oxydierbarkeit des Wasserstoffs des Wasserstoffperoxyds als Ursache der Reduktion der Permangansäure hinstellt, und die Berthelotsche, die die gleichzeitige Reduktion der beiden Körper auf die intermediäre Bildung eines Wasserstofftrioxydes zurückführt. Auf Grund seiner Untersuchungen hält Bach[1]) die Berthelotsche Hypothese für rationeller, trotzdem die Existenz des Wasserstofftrioxydes nicht bewiesen ist.

*Modifikation der manganimetrischen Methode;* von J. Gailhat[2]). Die manganimetrische Methode ist nicht anwendbar, wenn es sich um die Bestimmung von Substanzen handelt, die erst bei der Siedetemperatur durch saure Permanganatlösungen oxydiert werden. Verf. hat versucht, dieses Hindernis zu beseitigen und zu diesem Zweck eine Reihe von Versuchen mit einer ex tempore bereiteten Mischung aus einem bestimmten Volum titrierter Kaliumpermanganatlösung und einem Überschuß einer sauren Manganosulfatlösung angestellt, die folgendes ergaben. In Gegenwart eines Überschusses von $MnSO_4$ und höchstens 20 Volumprozenten freier $H_2SO_4$ büßen $KMnO_4$-Lösungen, deren Salzgehalt 1,5 % nicht übersteigt, in der Siedehitze nur sehr wenig von ihrer Oxydationswirkung Oxalsäure gegenüber ein. Dieser Sauerstoffverlust ist eine Funktion des Säure- und $KMnO_4$-Gehalts der Flüssigkeit. Unter Einhaltung der oben angegebenen Konzentrationsgrenzen bleibt der Verlust nach 5 Minuten langem Kochen während einer weiteren Stunde des Kochens konstant. Dieses Verhalten des $KMnO_4$-$MnSO_4$-Gemisches ermöglicht auf einfache Weise die titrimetrische Bestimmung eines Körpers, der erst in der Siedehitze von $KMnO_4$ oxydiert wird. Man versetzt einerseits ein bestimmtes Volum $KMnO_4$-Lösung mit einem Überschuß von $MnSO_4$ und $H_2SO_4$, erhält das Gemisch mindestens 5 Minuten lang im Kochen und stellt seinen Wirkungswert gegen Oxalsäure fest. Andererseits erhitzt man die gleiche Menge des $KMnO_4$-$MnSO_4$-Gemisches ebenfalls 5 Minuten lang zum Sieden, fügt den zu oxydierenden Körper hinzu, kocht eine weitere Stunde unter Rückfluß und titriert den Rest des $KMnO_4$ mittelst Oxalsäurelösung zurück. Aus der Differenz der beiden Titrationen berechnet man die Menge des oxydierten Körpers.

## Chrom.

*Zur Kenntnis des Chroms;* von Th. Döring[3]). Metallisches Chrom war früher schwer in reinem Zustande zu erhalten. Jetzt wird es auf aluminothermischem Wege (nach Goldschmidt mit Aluminium) leicht als homogenes, kohlenstofffreies Metall erhalten, nur mit kleinen Verunreinigungen von Silicium, Eisen, Mangan aus dem Handelsaluminium. Verf. prüfte das Verhalten des so

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 9.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 25, 395—402.
3) Journ. f. pr. Chem. 1902, 66, 65.

dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure. Im allgemeinen wurde es von konzentrierterer Chlorwasserstoffsäure schon bei Zimmertemperatur, von sehr verdünnter Säure bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Bei der Behandlung kleinerer Mengen des Chroms mit Salzsäure entsteht zunächst Chromchlorür, welches aber im Verlaufe der Auflösung in Chromchlorid übergeht. Die Reaktion erfolgt unter Wasserstoffentwickelung und wird bedingt durch den Siliciumgehalt des Chroms. Derselbe bildet während des Auflösungsprozesses einen hauptsächlich aus Siliciumoxyd bestehenden Rückstand, welcher bei Gegenwart von Salzsäure katalytisch Chromchlorür in Chromchlorid überführt. Eine säurefreie Lösung von Chromchlorür erlitt selbst bei tagelangem Stehen unter Luftabschluß weder freiwillig eine Zersetzung, noch wurde eine solche durch Zugabe von Katalysatoren hervorgerufen. Eine angesäuerte Lösung von Chromchlorür hat dagegen die Neigung, unter Wasserstoffentwickelung Chromchlorid zu bilden; unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr langsam, bedeutend beschleunigt bei Gegenwart von Platinmohr, fein verteiltem Gold, Siliciumoxyd.

*Über das elektrolytische Chrom* von J. Férée[1]) Aus einer Chromchloridlösung scheidet sich, wenn dieselbe mittels eines Stromes von 0,15 Amp. pro qcm und 8 Volt unter Benutzung einer Platinkathode elektrolysiert wird metallisches Chrom als stahlgrauer, fester Überzug ab. Aus einer Lösung, die an Stelle von Chromchlorid Kaliumchromdoppelchlorid (1 Mol. $CrCl_3 . 6 H_2O$ und 3 Mol. KCl zu 1 l) enthält, werden durch den gleichen Strom in 3 Stunden 45 % des vorhandenen Chroms als silberweißes Metall niedergeschlagen. Kupferblech überzieht sich mit einer dünnen Schicht metallischen Chroms, wenn es mit Chromamalgam eingerieben und sodann im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt wird. — Das auf elektrolytischem Wege gewonnene Chrom zeichnet sich durch besondere Härte und große Beständigkeit aus. Es bedeckt sich erst bei Rotglut mit einer dünnen Schicht grünen Oxyds, wird weder von konzentrierter $H_2SO_4$ noch von Salpetersäure oder konzentrierter Kalilauge angegriffen.

*Über die Krystallisation des Chromsesquioxyds;* von Alfred Ditte[2]). Erhitzt man ein Gemisch von Kaliumbichromat und Kochsalz auf helle Rotglut und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, so bleibt krystallisiertes Chromoxyd in Form dünner, glänzender Blättchen zurück, die wie Graphit an den Fingern und am Papier hängen bleiben. Ihre Entstehung erklärte man sich bis jetzt in dem Sinne, daß sich das Bichromat in der Hitze in neutrales Chromat und Chromsäure zersetzt, diese sodann in O und $Cr_2O_3$ zerfällt, welch letzteres sich in dem geschmolzenen NaCl auflöst und beim Erkalten der Masse auskrystallisiert. Diese Erklärung ist nun, wie Verf. eingehend nachweist, nicht zutreffend. —

1) Bull. de la Soc. chem. d. Paris (3) 25, 617–18.
2) Compt. rend. 134, 536—43.

Es geht aus den vom Verf. ausgeführten Versuchen hervor, daß die Krystallisation des Chromsesquioxyds nicht auf seine Löslichkeit im geschmolzenen Alkalichlorid zurückzuführen ist, denn nur das Natrium scheint die Krystallisation zu begünstigen, während das Kalium für diesen Zweck garnicht geeignet ist. Die Bildung von krystallisiertem Chromoxyd hängt vielmehr mit der Existenz des Chromoxychlorids $CrO_2Cl_2$ und dessen Verbindungen mit den Haloidsalzen des Natriums zusammen. Die Chromsäure vermag sich direkt mit den Haloidsalzen des Na und K zu verbinden; von diesen Verbindungen zersetzen sich die der Bromide und Jodide weit leichter, als die der Chloride und Fluoride. Ein wesentlicher und für den vorliegenden Fall sehr wichtiger Unterschied besteht aber zwischen den Na- und K-Verbindungen selbst. Während die ersteren zerfließlich sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sind die letzteren bedeutend beständiger. Dieser Unterschied erklärt ohne weiteres, weshalb die Krystallisation des Chromoxyds so leicht erfolgt, wenn man $K_2Cr_2O_7$ mit NaCl erhitzt und weshalb sie annähernd gleich Null ist, wenn man $K_2Cr_2O_7$ mit KCl zusammenschmilzt. Im letzteren Falle entsteht (bei Dunkelrotglut) eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer rotgelben Krystallmasse erstarrt. Bei höherer Temperatur zersetzt diese sich in $K_2CrO_4$ und $CrO_3$, welch letztere sich z. T. wenigstens, mit dem KCl zu Kaliumchlorchromat $2CrO_3 . 2KCl . H_2O$ verbindet. Dieses zerfällt bei Rotglut sehr langsam unter Entwickelung von Chlor und Sauerstoff. Im ersteren Falle, wo also $K_2Cr_2O_7$ mit NaCl zusammen erhitzt wird, zerfällt dagegen das entstehende Natriumchlorochromat sofort unter Entwickelung von Cl, O und $CrO_2Cl_2$. Die Chlorochromsäure bläht beim Entweichen die noch pastenförmige Reaktionsmasse auf und kleidet, während sie sich zersetzt, die Höhlungen mit grünen Chromoxydkrystallen aus. Ein Teil des $CrO_2Cl_2$ zersetzt sich erst außerhalb der schmelzenden Salzmasse an den Wandungen und am Deckel des Tiegels und scheidet dort krystallisiertes $Cr_2O_3$ ab, welches aber nicht grün, sondern schwarz ist und Metallglanz zeigt, wie jenes, welches man beim Durchleiten von $CrO_2Cl_2$-Dämpfen durch eine stark erhitzte Röhre erhält.

Wie W. Herz früher angegeben hat, gehört das *Chromhydroxyd* zu den anorganischen Verbindungen, die zuerst als lösliche Formen entstehen und allmählich immer schwerer löslich werden. Im Anschluss an diese Beobachtung wurden von W. Fischer und W. Herz[1]) verschiedene Untersuchungen über das Chromhydroxyd angestellt. Erwärmt man eine Lösung desselben in Alkali vorsichtig, so findet bei bestimmter Temperatur Abscheidung von Chromhydroxyd statt. Der Temperaturpunkt der Abscheidung hängt sowohl von der Konzentration der Lauge, als von der chemischen Natur ihres Kathions ab. Gewisse Lösungen des Chromhydroxyds in Alkali machen den Eindruck kolloidaler

1) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 352; Pharm. Ztg. 1902, 980.

Lösungen; daß sie tatsächlich solche sind, konnte durch Dialysatorversuche und Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen werden. Fügt man zu einer Chromsalzlösung Ammoniak im Überschuß, so löst sich ein Teil des Chromhydroxyds mit rotvioletter Farbe auf. Das gelöste Hydroxyd scheidet sich allmählich quantitativ wieder aus, und zwar schneller bei höherer, langsamer bei niedrigerer Temperatur. Die gelöste Verbindung geht demnach in eine stabilere, schwerer lösliche Form über. Ähnlich wie Ammoniak verhält sich Methylamin.

A. Buch [1]) studierte das *Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd.* Bringt man Chromsäure mit $H_2O_2$ in Abwesenheit von Säuren zusammen, so vermag sie unbegrenzte Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, ohne dabei selbst reduziert zu werden. Es wird eine Sauerstoffmenge entwickelt, welche dem Gehalte der angewandten Hydroperoxydlösung an aktivem Sauerstoff entspricht. — Läßt man dagegen Chromsäure in Anwesenheit von Säuren z. B. Schwefelsäure auf $H_2O_2$ einwirken, so findet eine glatte chemische Reaktion statt, indem unter vorübergehender Bildung der bekannten blauen Verbindung die Chromsäure zu Salzen des Chromoxyds reduziert wird. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung: $4\,CrO_3 + 8\,H_2O_2 + 6\,H_2SO_4 = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 7\,O_2 + 14\,H_2O$.

*Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Vanadinsäure;* von C. Reichard [2]). Eine außerordentlich scharfe Reaktion zum Nachweise der Chromsäure und ihrer Salze beruht auf der Einwirkung von $H_2O_2$ bei Anwesenheit von Säuren. Es tritt Blaufärbung ein infolge der Bildung von Überchromsäure $Cr_2O_7$, die mit intensiv blauer Farbe in Äther übergeht. Diese Reaktion wird jedoch beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Vanadinsäure. Nach den Versuchen des Verfassers sind beträchtliche Mengen derselben imstande, die Bildung der Überchromsäure vollständig zu verhindern. Diese störende Wirkung der Vanadinsäure läßt sich aber vollständig aufheben durch einen Zusatz von Phosphorsäure bezw. von Natriumphosphat. Analog wirkt auch arsensaures Natrium. — Wie durch Vanadinsäure wird die Überchromsäurereaktion in ähnlicher Weise auch durch Wolframsäure und Molybdänsäure beeinflußt.

*Gleichzeitige Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbikarbonat.* D. R.-P. No. 133 736 von Peter Spence & Sons, Limited in Manchester. Eine Natriumchromatlösung wird mit Ammoniaklösung und Kohlensäure behandelt, bis die Hälfte oder annähernd die Hälfte des Natriums als Natriumbikarbonat niedergeschlagen worden ist. Darauf wird der Niederschlag entfernt und aus der entstandenen Lösung von Ammoniumchromat und Natriumchromat das Ammoniak ausgetrieben und dadurch eine Lösung von Natriumbichromat erhalten, welche bis zur erwünschten Stärke konzentriert wird [3]).

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 872.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 577.
3) Pharm. Ztg. 1902, 860.

*Chromat- und Manganat-Analysen.* Für die quantitative Bestimmung von Chromaten durch Reduktion zu Chromi-Ionen und Ausfällung mit Ammoniak empfiehlt W. Herz[1]) als Reduktionsmittel Hydrazinsulfat. Die Reduktion von Kaliumdichromat z. B. ist in wenigen Minuten beendet, was an dem Übergange der roten Dichromat-Ionen in die grünen Chromi-Ionen zu erkennen ist. In derselben Weise läßt sich Hydrazinsulfat zur Reduktion von Manganaten verwenden. Das Ende der Reaktion ist an dem Farbenumschlag von Violettrot zu schwach Rosa erkenntlich.

*Chromsaure und dichromsaure Salze;* von W. Autenrieth[2]). Über die Silberchromate widersprechen sich die Angaben der Literatur. Läßt man eine Lösung von Kaliumdichromat in der Weise auf Silbernitrat einwirken, daß letzteres im Überschusse ist, so erhält man ausschließlich Silberchromat $Ag_2CrO_4$, und zwar bleibt es sich gleich, ob man diese Reaktion in der Kälte oder in der Siedehitze ausführt. Durch Fällung von überschüssigem Kaliumdichromat mit Silbernitrat und Auswaschen des Niederschlages mit viel Wasser erhält man ebenfalls Silberchromat. Silberdichromat kann so nicht erhalten werden. Silberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ erhält man durch Fällung einer mit verdünnter Salpetersäure versetzten Silbernitratlösung in der Siedehitze mit einer Lösung von Kaliumdichromat oder Kaliumchromat, oder durch Versetzen einer kochend heißen Silbernitratlösung mit überschüssiger Chromsäurelösung. Silberdichromat bildet rubinrote, glänzende Blättchen. — Silberdichromat wird ferner erhalten, wenn man frisch gefälltes Silberchromat mit so viel verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich $Ag_2Cr_2O_7$ in glänzenden Blättchen ab. Mit Wasser zersetzt sich das Silberdichromat schon beim Stehenlassen in der Kälte, schnell beim Kochen im Sinne der Gleichung: $Ag_2Cr_2O_7 + H_2O = Ag_2CrO_4 + H_2CrO_4$. Ist diese Zersetzung beendet, so bleibt das Silberchromat als fast schwarzes krystallinisches Pulver zurück, das unter dem Mikroskope aus dunkelgrünen Kryställchen bestehend erscheint. $Ag_2CrO_4$ besteht also in zwei Modifikationen, in der obigen amorphen roten und dunkelgrünen krystallinischen. — Baryumdichromat rein zu erhalten, hält schwer und ist fast unmöglich. Es wird schon durch kaltes Wasser fast sofort in Baryumchromat und freie Chromsäure zerlegt. — Bleidichromat konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

## Molybdän.

*Untersuchungen über die Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns;* von Marcel Guichard[3]). Die Resultate der umfangreichen Arbeit werden vom Verfasser am Schlusse der Abhandlung wie folgt zusammengefaßt: 1. Oxyde: Um Klarheit in die Chemie der Molybdänoxyde zu bringen und eine Vereinfachung derselben

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 35, 549. 2) ebenda 1902, 35, 2057.
3) Ann. de Chim. et de Phys. (7) 23. 498.

herbeizuführen, hat Verfasser vor allem diejenigen Oxyde studiert, deren Zusammenhang unsicher erschien. Zunächst hat er nachgewiesen, daß bei der methodischen Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff sich einerseits kein zwischen $MoO_2$ und $MoO_3$ liegendes, andererseits kein der Formel $Mo_2O_3$ entsprechendes Oxyd bildet. Diese Reduktion führt nur zu einem einzigen wasserfreien Oxyd (abgesehen vom Molybdänsäureanhydrid), dem Molybdänsäuredioxyd $MoO_2$. Die gleichen Anhydride $MoO_3$ und $MoO_2$ entstehen ebenfalls als einzige Produkte bei der Oxydation des Molybdäns durch Wasserdampf. — Die Nachprüfung der von mehreren Autoren zur Darstellung anderer Oxyde angegebenen Methoden ergab folgendes. Die Einwirkung von Molybdänsäureanhydrid auf Ammonmolybdat, die nach Berlin zu dem Oxyd $MoO_2 . 2MoO_3$ und nach Muthmann zum Oxyd $3MoO_2 . 2MoO_3$ führen soll, lieferte nur das Oxyd $MoO_2$. Bei der Elektrolyse des Molybdänsäureanhydrids, bei der nach Buff das Oxyd $MoO_2 . 2MoO_3$ gebildet werden soll, entsteht ebenfalls nur das Dioxyd $MoO_2$. — Das blaue Oxyd besitzt die Zusammensetzung $MoO_2 . 4MoO_3 . 6H_2O$. Die Entwässerung dieses Oxydes führt nicht zur Bildung eines neuen Oxydes. — Das Endprodukt der Einwirkung von Wasser auf das Molybdänpentachlorid ist das blaue Oxyd. — Die Entwässerung des Sesquioxydhydrats liefert nicht das wasserfreie Sesquioxyd, sondern das wasserfreie Dioxyd. — Das Molybdän besitzt demnach 2 Oxyde mit Säurencharakter, 2 Oxyde mit Basencharakter und ein salzartiges Oxyd. Nur zwei von diesen 5 Oxyden existierten in wasserfreiem Zustande, nämlich das Tri- und Dioxyd. — 2. Sulfide: Das Bisulfid $MoS_2$ existiert in krystallinischer und amorpher Form. Unter dem Einfluß einer sehr hohen Temperatur geht das Bisulfid in ein neues, krystallinisches Sulfid, das Sesquisulfid $Mo_2S_3$ über, welches seinerseits im elektrischen Ofen sich in freies Metall verwandelt. Diese Reaktion gestattet eine bequeme Darstellung von metallischem Molybdän, welche darin besteht, natürliches Molybdänbisulfid im Moissanschen Ofen zu erhitzen. Das so gewonnene Metall enthält als einzige Verunreinigung etwas Eisen. — 3. Jodide: Auf nassem Wege ist eine gut definierte Verbindung von Jod und Molybdän nicht zu erhalten, dagegen ließ sich auf trockenem Wege ein Molybdäntetrajodid $MoJ_4$ und, durch Einwirkung von dampfförmigem Molybdänsäureanhydrid auf Molybdänpentachlorid, ein gut definiertes Bijodid $MoJ_2$ darstellen.

*Über die Eigenschaften des blauen Molybdänoxyds;* von Marcel Guichard[1]). Das blaue Molybdänoxyd $MoO_2 . 4MoO_3 . 6H_2O$ ist ein dunkelblaues, nicht hygroskopisches, kolloidales, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver; es besitzt bei 18° das spez. Gew. 3,6. Die wässerige Lösung wird beim langsamen Verdunsten sirupös, verdickt sich dann allmählich und wird schließlich fest. Das durch Fällung in der Kälte dargestellte Molybdänoxyd löst sich bei ge-

1) Compt. rendus 131, 419—21.

wöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 50° jedoch sehr rasch in Wasser. In gesättigter Kaliumjodid- und Kaliumnitratlösung löst sich das Oxyd nur wenig, dagegen haben Natrium- und Magnesiumsulfat keinen Einfluß auf die Löslichkeit des blauen Oxyds. Dieses löst sich ebenfalls in 95 %igem Alkohol, ist dagegen unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl. Wird das blaue Oxyd im Vakuum oder in einem indifferenten Gas erhitzt, so verliert es oberhalb 100° einen Teil seines Hydratwassers und den Rest bei beginnender Rotglut. Es entwickelt sich hierbei kein Wasserstoff und es bleibt ein nicht homogenes Gemisch von braunem Dioxyd und weißem Molybdänsäureanhydrid zurück. Trockener Wasserstoff liefert zuerst Dioxyd, dann freies Metall, Chlor führt das Oxyd in flüchtiges Oxychlorid $MoO_2Cl_2$ und Molybdänsäureanhydrid über. An der Luft erfolgt eine sehr langsame Oxydation; bei beginnender Rotglut verwandelt Sauerstoff das blaue Oxyd rasch in Molybdänsäureanhydrid. Trockenes Salzsäuregas spaltet es vor Rotglut in Dioxyd und Trioxyd, welch letzteres sich als $MoO_3 . 2HCl$ verflüchtigt. Ammoniakgas ruft in der Hitze zuerst eine Wasserdampfentwickelung hervor unter Bildung eines Gemisches von Dioxyd und Trioxyd, bei höherer Temperatur erfolgt Reduktion bis zum Metall. Alkalilaugen spalten das blaue Oxyd in ein Alkalimolybdat und Molybdändioxyd. Gewisse Säuren, wie Essigsäure, wirken nicht auf das blaue Oxyd ein. Die Wirkung der starken Säuren hängt von ihrer Konzentration ab. Besonders interessant ist die Wirkung der Salzsäure von gewisser Konzentration, auf die Verfasser später zurückkommen wird. Durch die Ergebnisse seiner zahlreichen Untersuchungen über die Oxyde des Molybdäns kommt Verfasser zu dem Schluss, daß die Zahl der wasserfreien Oxyde sich auf zwei reduziert, nämlich auf das Dioxyd $MoO_2$ und das Trioxyd $MoO_3$.

*Über die Reduktion der Molybdoschwefelsäure durch Alkohol;* von E. Péchard[1]). Wird eine kalte Lösung von Molybdänsäure in konz. $H_2SO_4$ mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Die Intensität der Färbung nimmt mit fortschreitendem Alkoholzusatz zu und erreicht ihr Maximum, wenn die Flüssigkeit $1/2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die nach dem Erkalten unter Vermeidung einer Temperatursteigerung mit Wasser verdünnte Flüssigkeit scheidet beim Neutralisieren mit Ammoniak ein Gemisch blauer hexagonaler Blättchen und dunkelblauer Prismen ab. Die der Formel $3NH_3 . MoO_2SO_3 . 7MoO_3 + 10H_2O$ entsprechend zusammengesetzten, dunkelblauen Prismen entstehen ausschließlich, wenn man die saure Flüssigkeit genau gegen Lackmus neutralisiert. Werden sie in wässeriger Lösung mit einem Überschusse von Ammoniak behandelt, so gehen sie in die hexagonalen Blättchen von der Zusammensetzung $5NH_3 . MoO_2SO_3 . MoO_3 + 8H_2O$ über. Die in Wasser sehr leicht, in Ammonsalzlösungen sehr schwer löslichen Verbindungen

1) Compt. rendus 132, 628—31.

sind Alkalien und Alkalikarbonaten gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig; sie werden durch Kalilauge bei 80° rasch zersetzt, durch höchst konz. $HNO_3$ in der Kälte, durch verdünnte $HNO_3$ erst beim Kochen entfärbt. — Auf analoge Weise wurde das in Kalisalzlösungen schwerlösliche, krystallinische Kaliumsalz dargestellt, während sich das Natriumsalz wegen seiner außerordentlich leichten Löslichkeit nicht isolieren ließ. In den oben beschriebenen Ammonsalzen läßt sich das $NH_3$ auch teilweise gegen K ersetzen. Geht die Reduktion der schwefelsauren Molybdänsäurelösung bei 100° zu weit, so erhält man eine Flüssigkeit, die in der Kälte durch Ammoniak sofort zersetzt wird. Läßt man dagegen nach beendigter Reduktion die schwefelsaure Lösung (ohne sie zu neutralisieren) an der Luft stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit feine, schwarze Krystalle von der Zusammensetzung $7MoO_3.2MoO_2.7SO_3$ + aq. ab, denen wahrscheinlich noch freie Schwefelsäure anhaftet. Verf. wird über diese Verbindung, in der vermutlich eine komplexe Säure vorliegt, später eingehender berichten. Da in den oben erwähnten Verbindungen die Schwefelsäure durch Baryumsalze nicht nachweisbar ist, so scheint sich die Molybdänsäure mit Molybdändioxyd und Schwefelsäure zu komplexen Säuren zu verbinden.

## Uran und radioaktive Stoffe.

*Über die Darstellung des Uraniums;* von J. Aloy [1]). Der bequemste Weg zur Darstellung von metallischem Uran ist die Reduktion durch Kohle oder Metalle. Moissan führte die Reduktion durch Kohle im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 500—800 Amp. und 45—55 Volt aus. Verfasser hat zunächst Versuche darüber angestellt, ob auch ein schwächerer Strom zur Reduktion genüge, und gefunden, daß ein Strom von 25 Amp. auf ein Gemisch von $U_3O_8$ und Zuckerkohle kaum einwirkt, während ein solcher von 100 Amp. bereits recht brauchbar ist. Die besten Resultate erhält man mit einem Strom von 150 Amp. und 50—60 Volt, der in wenigen Minuten 20—25 g Uranium liefert. Mehr als 30—40 g Substanz auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam. Es gelang dem Verfasser ferner, das Oxyd $U_3O_8$ durch Magnesium- oder Aluminiumpulver zu reduzieren, doch ließ sich das gebildete Uranium schlecht von der Schlacke trennen. Arbeitet man dagegen nach dem modifizierten Goldschmidtschen Verfahren, indem man ein Gemisch von Zuckerkohle und $UO_2$ (dieses Oxyd ist leichter zu reduzieren, als das Oxyd $U_3O_8$) auf Dunkelrotglut erhitzt und dann durch eine Zündpille aus Magnesium und Baryumsuperoxyd entzündet, so scheidet sich das Uranium als Regulus am Boden des Tiegels ab. Das so wonnene Uranium ist 96—97 %ig und enthält noch geringe Mengen von Aluminium.

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25. 344.

*Über die Radioaktivität des Uraniums;* von Henri Becquerel [1]. Versetzt man Uranchlorürlösungen mit etwas $BaCl_2$ und fällt dann das $BaCl_2$ als Sulfat aus, so ist der Niederschlag, wie Verfasser bereits vor einiger Zeit mitgeteilt hat, stark radioaktiv. Gleichzeitig nimmt die Aktivität des in der Lösung zurückbleibenden Uransalzes ab. Nach 18maliger Wiederholung dieses Prozesses hatte Verf. ein Uransalz erhalten, welches nur noch sehr schwach aktiv war. Diese scheinbar verloren gegangene Aktivität des Uraniumchlorürs war nach 18 Monaten, als die Substanzen von neuem vom Verf. untersucht wurden, wieder in ihrer ursprünglichen Stärke vorhanden, während andererseits das aus der Lösung ausgefällte Baryumsulfat, welches damals weit stärker aktiv war, als das Uraniumsalz, völlig inaktiv geworden war. Der Verlust der Aktivität, eine Erscheinung, die den aktivierten oder induzierten Körpern eigen ist, zeigt, daß der speziell aktive Teil des Uraniums nicht in das Baryumsulfat mit übergegangen war. Es wirft sich die Frage auf, durch welchen Mechanismus das Uranium die zeitweilig sehr geschwächte Aktivität wieder erhalten hat. Die Hypothese einer Auto-Induktion wäre anwendbar bei einem Gemisch oder selbst bei einer chemischen Verbindung von aktiven und inaktiven Molekülen; bei einem einheitlichen Körper würde die Wiedererlangung der Aktivität auf eine molekulare Umwandlung zurückzuführen sein. Verf. hat seine vor einiger Zeit mit ungenügenden Mengen von flüssiger Luft unternommenen Versuche mit größeren Mengen wiederholt und seine damals gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt gefunden, wonach die Uraniumstrahlen durch diese niedrige Temperatur nicht modifiziert werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ändert sich die Intensität des Teiles der Strahlen, der durch ein 0,1 mm dickes Aluminiumblättchen hindurchgeht, nicht oder nur sehr unbedeutend. Die sich am abgekühlten Uranium kondensierende Luft hält jedoch, wie Verf. bereits mitgeteilt hat, den am leichtesten absorbierbaren Teil der Strahlen zurück.

*Die radioaktiven Stoffe* teilt F. Giesel [2] in drei Gruppen: 1. solche, welche intensiv und konstant aktiv sind, wie Radium und Aktinium; 2. solche, welche schwach und konstant aktiv sind, wie Uran und Thorium, oder neue, diesen beigemengte Elemente; 3. solche, welche ihre Aktivität mit der Zeit einbüßen, wie Polonium bezw. Wismut, seltene Erden aus Uranmineralien, aktives Blei. Sicher ist von den neuen Elementen nur die Existenz des Radiums.

*Über die Radioaktivität der Radiumsalze;* von P. Curie und A. Debierne [3]. Aus früheren Mitteilungen der Verfasser ist es bekannt, daß man mit Hilfe der Radiumsalze irgend einem Körper, z. B. destilliertem Wasser, temporär radioaktive Eigenschaften mit-

1) Compt. rendus 133, 177—83.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 579; Pharm. Ztg. 1902, 150.
3) Compt. rendus 133, 276—79.

teilen kann. Weitere Beobachtungen haben ergeben, daß Wasser außer durch Destillation einer Radiumchloridlösung schon dadurch aktiv gemacht wird, daß man in einem gut verschlossenen Gefäße 2 Krystallisierschalen aufstellt, von denen die eine mit einer Radiumsalzlösung, die andere mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Nach Ablauf einer gewissen Zeit ist dieses Wasser aktiv geworden. Die gleiche Wirkung erzielt man, wenn man eine mit einer Radiumsalzlösung gefüllte, fest verschlossene Celluloidkapsel in Wasser hineinhängt, welches sich in einem verschlossenen Gefäß befindet. Das Celluloid wirkt als halbdurchlässige Membran und die Radioaktivität der Salzlösung teilt sich dem äußeren Wasser mit. Die Radioaktivität des auf diese Weise aktiv gemachten Wassers kann einen ziemlich hohen Grad erreichen, ja selbst diejenige des aktivierenden Körpers an Energie übertreffen. Wird dieses Wasser in verschlossenen Röhren aufbewahrt, so verliert es innerhalb einiger Tage den größten Teil seiner Aktivität, bleibt es dagegen in offenen Gefäßen stehen, so tritt der Verlust der Aktivität noch bedeutend rascher ein und zwar um so rascher, je größer die der Luft ausgesetzte Oberfläche des Wassers ist. Auch die Radiumsalzlösung büßt, wenn sie in offenen Gefäßen der Luft ausgesetzt wird, rasch den größten Teil ihrer Aktivität ein; sie erhält dieselbe aber im Gegensatz zum entaktivierenden Wasser zurück, wenn sie eine gewisse Zeit lang wieder in verschlossenen Röhren aufbewahrt worden ist. Diese Erscheinungen versuchen die Verfasser durch folgende Hypothese zu erklären. Jedes Radiumatom kann als kontinuierliche, konstante Energiequelle der Radioaktivität aufgefaßt werden. Die durch das Radium in einem Körper angehäufte Radioaktivität hat das Bestreben, sich wieder zu zerstreuen und zwar kann dies auf zweierlei Weise erfolgen, durch Strahlung und durch Leitung. Dieser durch Strahlung oder Leitung vor sich gehende Energieverlust eines radioaktiven Körpers ist um so größer, je mehr Energie in ihm aufgehäuft war. Es muss sich daher notwendigerweise ein Gleichgewichtszustand herstellen, indem die in dem Körper angehäufte radioaktive Energie solange zunehmen wird, bis der durch Strahlung und Leitung erfolgende Energieverlust und die durch das Radium hervorgerufene, kontinuierliche Energiezunahme sich gegenseitig ausgleichen. Die Radioaktivität kann nach dieser Art der Auffassung als ein Analogon der Temperatur betrachtet werden, das durch die Intensität der Strahlung charakterisiert wird. Ebensogut wie man von einer Wärmekapazität spricht, könnte man von einer Kapazität für Radioaktivität sprechen.

*Versuche über einige, durch das Radium hervorgerufene, chemische Reaktionen;* von Berthelot[1]). Verfasser hat ein ihm von Curie überlassenes Radiumpräparat dazu benutzt, die Wirkung der Radiumstrahlen auf eine Reihe chemischer Reaktionen zu studieren, die unter dem Einfluss des Lichtes oder der dunkelen elektrischen Entladungen einzutreten pflegen. Die Versuche wurden

1) Compt. rendus 133, 659—64.

indessen dadurch erschwert, dass einerseits dem Verfasser nur 0,1 g Radiumchlorid zur Verfügung stand, andererseits die Radiumstrahlen Glaswände passieren mußten, ehe sie zur Wirkung gelangen konnten, wodurch ein Teil der Strahlen, möglicherweise der wirksamste in gewissen Fällen, event. zurückgehalten werden konnte. Das Radiumchlorid befand sich in einer kleinen, zugeschmolzenen Glasröhre, die wiederum in einer zweiten, sehr dünnen Röhre eingeschlossen war und entweder in das mit dem zu prüfenden Stoff gefüllte Reagenzrohr hineingehängt oder neben dasselbe gelegt wurde. Die Versuche wurden stets im Dunkeln ausgeführt und durch sogenannte blinde Versuche kontrolliert. Jodsäure wird, wie durch das Licht, so auch durch die Radiumstrahlen in Jod und Sauerstoff zerlegt. Das Gleiche gilt von Salpetersäuremonohydrat, das durch Sonnenlicht und Radiumstrahlen gelb gefärbt wird, wobei sich nitrose Dämpfe und freier Sauerstoff entwickeln. Beide Reaktionen sind endotherm. Dagegen beeinflussen die Radiumstrahlen zwei Reaktionen, die sich unter der Wirkung des Lichtes bezw. des elektrischen Effluviums leicht vollziehen, nicht. So verändert sich eine Lösung von oktaëdrischem Schwefel in $CS_2$, die, dem Licht ausgesetzt, rasch unlöslichen Schwefel abscheidet, durch die Einwirkung von Radiumstrahlen nicht. Gasförmiges Acetylen, welches unter dem Einfluß des elektrischen Effluviums rasch eine exotherme Polymerisation erleidet, wird durch Sonnenlicht und Radiumstrahlen nicht verändert. Auf Oxalsäure, die im Licht durch den Sauerstoff der Luft langsam oxydiert wird, sind die Radiumstrahlen ohne Einfluß. In einer ganz besonderen Weise äußerte sich die Wirkung der Radiumstrahlen auf das dünne Glas, welches das kleine zugeschmolzene Radiumchloridröhrchen umschloß. Es wurde geschwärzt, eine Erscheinung, die bereits von anderer Seite ebenfalls beobachtet wurde und auf der Reduktion der Bleiverbindung des Glases zu metallischem Blei beruht. Gleichzeitig beobachtete Verfasser aber eine bisher noch nicht bekannte Erscheinung, nämlich, daß sich die den geschwärzten Stellen zunächst liegenden Regionen des Glases violett gefärbt hatten. Diese violette Färbung des Glases ist auf die Bildung einer höher oxydierten Manganverbindung zurückzuführen. Es treten also in dem Glase gleichzeitig zwei Reaktionen auf und zwar kann im vorliegenden Fall die Oxydation der Manganverbindung durch den bei der Reduktion der Bleiverbindung frei gewordenen Sauerstoff hervorgerufen worden sein.

*Über einige durch Radiumstrahlung hervorgerufene chemische Wirkungen;* von Henri Becquerel [1]). Durch die Mitteilungen Berthelots über den gleichen Gegenstand veranlaßt, berichtet Verfasser über eine Reihe eigener Beobachtungen. In den Fällen, wo der radiumhaltige Körper, z. B. Baryumsalze, gleichzeitig selbstleuchtend ist, und neben den radioaktiven Strahlen Licht ausstrahlt, müssen diese Lichtstrahlen durch schwarzes Papier oder ein dünnes Aluminiumblättchen aufgefangen werden. Verfasser erinnert zu-

1) Compt. rendus 133, 309—12.

nächst an die Wirkung der Radiumstrahlen auf Bromgelatineplatten, Glas, Porzellan, Papier, auf Baryumplatincyanür, Steinsalz, Sylvin und auf die Haut und berichtet sodann über die Umwandlung von gelbem in roten Phosphor, über die Reduktion von Sublimat zu Kalomel in Gegenwart von Oxalsäure und über die Vernichtung der Keimfähigkeit von Samen (Brunnenkresse, weißer Senf) durch die Radiumstrahlen.

## Zinn.

*Über die Bestimmung des Zinns nach dem Verfahren von Lenssen;* von J. A. Müller [1]). Eine Nachprüfung dieses jodometrischen Verfahrens ergab, daß die Resultate stets etwas zu niedrig ausfallen. So erhielt Verfasser bei peinlicher Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln nur 99,31 und 99,24 % Sn anstatt 100.

*Zur quantitativen Trennung von Zinn und Antimon* liefert nach Rössing nur die Clarke'sche Methode, die aber in ihrer Ausführung sehr umständlich und zeitraubend ist, sichere Resultate. Ratner [2]) empfiehlt dafür folgende Arbeitsweise zur Bestimmung des Zinns. Nachdem der Schwefelwasserstoff verjagt ist, wird in die zinnhaltige Oxalsäurelösung ein möglichst kompaktes Stückchen Zink hineingebracht und auf dem Drahtnetze über ganz kleiner Flamme erhitzt, ohne die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen. Nach etwa 20 Minuten wird eine kleine Probe der Flüssigkeit herausgenommen und mittelst Quecksilberchlorid auf Anwesenheit von Zinn geprüft. Meist ist dieses nicht mehr nachzuweisen, sonst läßt man die Reaktion weiter gehen. Dann gießt man die klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab, bringt zuletzt das Zink auf das Filter und von da in ein kleines Becherglas, in das man auch das Filter abspült. Man erhält so in dem Gläschen etwa 15 ccm Wasser, dem man 10 ccm Salpetersäure zusetzt, und läßt die Reaktion unter Bedeckung vor sich gehen. Nachdem das Zink vollständig gelöst ist, verdünnt man auf etwa 50 ccm, erhitzt vorsichtig unter Umrühren des Niederschlages zum Sieden, läßt absitzen und decantiert durch das vorher gebrauchte Filter, filtriert, trocknet, glüht und wägt. Das Zink bedeckt sich manchmal mit einer glasartigen Salzkruste von komplexen Salzen aus Zink mit Oxalsäure und Ammoniak, die nicht stört, da sie erst nach völliger Ausfällung des Zinns entsteht. Zur besseren Filtrierbarkeit der Zinnsäure empfiehlt Verf. einen Zusatz von Ammoniumnitrat. Die angeführten Vergleichsanalysen ergeben sehr gute Übereinstimmung mit der Clarke'schen Methode.

*Zur Aufschließung von Zinnlegierungen* für die Analyse empfehlen Nissenson und Crotogino [3]) statt der Salpetersäure konzentrierte Schwefelsäure, in der sich die Legierungen leicht lösen, wenn der Kupfergehalt nicht zu groß ist. Verdünnt man dann mit Wasser, so fällt das Zinn rein als $SnO_2$ aus. 0,5 g der möglichst fein zer-

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25, 1002.
2) Chem.-Ztg. 1902, 873. 3) ebenda, 984.

kleinerten Legierung werden in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben mit 7 ccm Schwefelsäure so lange erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Ein Bleigehalt macht sich durch einen Rückstand bemerkbar. Bei bleifreien Legierungen verdünnt man nach dem Erkalten vorsichtig mit heißem Wasser und läßt den entstehenden gelblichen Niederschlag heiß absitzen. Darnach wird abfiltriert, gewaschen, das Filter verascht, geglüht und der Niederschlag als $SnO_2 + SbO_2$ gewogen. Im Filtrate bestimmt man zunächst das Kupfer mit Natriumthiosulfat und im Filtrat davon Eisen, Kadmium u. s. w. Eine zweite Probe von 0,5 g versetzt man nach dem Lösen mit Schwefelsäure mit wenig heißem Wasser und 15 ccm verdünnter Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, löst das Schwefelantimon in Schwefelnatrium und elektrolysiert. Bei geringem Kupfer- und fehlendem Eisengehalte kann man das Antimon auch in der salz- und weinsauren Lösung mit Jod oder mit bromsaurem Kali titrieren. Kommt es bei bleihaltigen Legierungen nur auf den Bleigehalt an oder ist nur Blei und Zinn vorhanden, so versetzt man die schwefelsaure Lösung mit etwas Wasser und einer größeren Menge Ammoniumoxalat und filtriert den Bleiniederschlag ab. Sind noch andere Metalle vorhanden, so verdünnt man nur mit Wasser und bestimmt die Menge des Niederschlages von $PbSO_4 + SnO_2 + SbO_2$ und im Filtrate Kupfer, Eisen, Kadmium, Zink u. s. w. wie gewöhnlich. In einer zweiten Probe löst man den Niederschlag von Blei, Zinn und Antimon in heißer verdünnter Salzsäure, filtriert vom Bleisulfat ab und fällt das Antimon mittelst Eisendrahtes.

*Zur Entzinnung von Weißblechabfällen* leistet nach Nauhardt[1]) das Verfahren des D. R.-P. 118358 ausgezeichnete Dienste, indem es die bisherigen Mängel der schwammigen Ausscheidung des Zinns, der Unvollständigkeit der Entzinnung und der Verunreinigung des Zinns mit Eisen vollständig beseitigt und für die industrielle Ausbeutung die besten Erfolge verspricht. Der aus etwa 100 Th. Wasser und 10 Th. konzentrierter Schwefelsäure von 60° Bé. gebildete Elektrolyt wird durch Zusatz von Ammoniumsulfat so weit abgestumpft, daß er Eisen, Kupfer und andere Metalle nicht mehr angreift, das Zinn aber vollkommen löst und nach genügender Sättigung in reinem, krystallinisch-pulverförmigem Zustande an der Kathode absetzt. Der Apparat besteht aus einem muldenförmigen, hölzernen Bottich, der innen mit Bleiplatten ausgekleidet ist, die die Kathode bilden. Als Anode werden die Weißblechabfälle, verzinnte Kupferdrähte u. s. w. in eine Trommel aus Rohr oder Weidengeflecht gefüllt, deren innere Flächen ebenfalls mit leitend verbundenen Bleiplatten bedeckt sind. Die Trommel taucht zur Hälfte in den Elektrolyten und wird in langsame Drehung versetzt. Die nötige Stromspannung beträgt 1,7 Volt und darf nicht viel überschritten werden; die Stromdichte beträgt 25 bis 35 Amp. pro qm. Mit diesem Apparate ist nicht

1) Chem.-Ztg. 1902, 50.

nur die Entzinnung in vollkommenster Weise gelungen, sondern es konnten auch durch Polwechsel irgend welche in das Bad gehängte und an den negativen Pol angeschlossene Eisen- und Kupferdrähte in ganz kurzer Zeit (zehn Minuten) vollkommen verzinnt werden.

G. Jörgensen[1]) studierte das *Verhalten salzsaurer Metazinnsäurelösungen gegenüber Schwefelwasserstoff.* Beim Fällen salzsaurer Lösungen von Metazinnsäure mittelst $H_2S$ werden zunächst Niederschläge erhalten, welche Mischungen von Metazinnsäure mit wenig Zinndisulfid sind und anfangs eine geringe Menge Chlorwasserstoff enthalten. Beim Stehen werden die Niederschläge immer schwefelhaltiger und lassen sich zuletzt vollständig in Zinndisulfid umbilden. Zuletzt entspricht der Prozeß der einfachen Gleichung: $Sn(OH)_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4H_2O$.

## Blei.

*Die Wertbestimmung von Bleipräparaten,* bezw. die Ermittelung des Bleies in Liquor Plumbi subacetici u. s. w. geschieht nach C. Cowley und P. Catford[2]) am einfachsten und sichersten, indem man das Blei mit Oxalsäure ausfällt und das Oxalat direkt titriert. Man bedient sich zur Fällung einer $^1/_{10}$-Oxalsäure im Überschuß, wäscht den Niederschlag gut aus und titriert direkt mit Permanganat und Schwefelsäure den Überschuß an Oxalsäure zurück. War die Fällung in der Kälte erfolgt, so kann im Filtrate und dem Waschwasser auch die mit dem Blei verbunden gewesene Säure noch quantitativ bestimmt werden. Das ist bei der Prüfung von Bleiessig insofern noch von besonderem Vorteil, weil man hierbei leicht erkennen kann, ob das vorhandene Bleisalz auch wirklich in die basische Verbindung umgewandelt worden war. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß je 1 ccm $^1/_{10}$-Oxalsäure (oder Permanganat) 0,01032 grm Blei, 0,01652 grm Bleinitrat, 0,01892 grm Bleiacetat und 0,01367 grm Subacetat entspricht.

*Zur Wertbestimmung der Mennige* eignet sich nach verschiedenen Versuchen von E. Szterkhers[3]) von allen bisher bekannten gravimetrischen und titrimetrischen Methoden ein Verfahren am besten, welches Verf. auf folgende Reaktionen gründet. Man verwandelt zunächst das Minium in verdünnter salpetersaurer Lösung in Peroxyd: $PbO_2 . 2PbO + 4NO_3H = 2(NO_3)_2Pb + 2H_2O + PbO_2$ und reduziert dann das Peroxyd mit Natriumnitrit, welch letzteres mit Permanganat zurücktitriert wird: $PbO_2 + 2NO_3H + NO_2Na = (NO_3)_2Pb + NO_3Na + H_2O$. Hierzu ist eine Lösung von 10 grm reinem Natriumnitrit in 1 l Wasser nötig, welche gegen Permanganat eingestellt wird. Man gibt dann 5 grm Minium, 100 ccm kochendes Wasser und 5—7 ccm reiner Salpetersäure in eine Schale, erhitzt auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde, wo-

---

1) Ztschr. anorg. Chem. 1901, 28, 140.
2) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1677; Pharm. Ztg. 1902, 709.
3) L'Union pharm. 1902, Nr. 9; Pharm. Ztg. 1902, 796.

bei das Protoxyd sich löst und das Peroxyd als schwarzer Körper übrig bleibt. Man läßt nun bis zu etwa 50° C. abkühlen und fügt aus einer Bürette tropfenweise Natriumnitrit zu, bis der Niederschlag gelöst ist. Darauf wird der Überschuß an Nitrit mit Permanganat zurücktitriert. Bei Anwendung von 5 grm Minium gibt die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Nitritlösung, mit 0,693 multipliziert, die Menge des vorhanden gewesenen Peroxyds in Prozenten an, da 239 grm des letzteren 69 grm Nitrit entsprechen. Dividiert man den so erhaltenen Peroxydprozentgehalt mit 0,348, so erhält man den Prozentgehalt an reiner Mennige.

*Über Bleisuboxyd* berichtete S. Tanatar[1]). Er stellte dasselbe dar durch Erhitzen von Bleioxalat in einer Verbrennungsröhre bei möglichst niedriger Temperatur unter fortwährendem Durchleiten eines Stromes von trockenem Kohlendioxyd und erhielt ein feines grauschwarzes Pulver von $Pb_2O$. Bei höherer Temperatur zerfällt es glatt in Bleioxyd und Blei: $Pb_2O = PbO + Pb$. Das so dargestellte $Pb_2O$ verändert sich in trockener Luft nicht, von Wasser wird es weder gelöst noch zersetzt. Zehnprozentige Natronlauge zersetzt es schon in der Kälte, das Gleiche tun Säuren. Tanatar hat auf thermochemischem Wege nachgewiesen, daß das Bleisuboxyd eine homogene Verbindung ist.

Das *Bleiweiß des Handels*, wenigstens soweit es als Anstrichfarbe dienen soll, ist nach Untersuchungen von Ph. Ludewig[2]) häufigen Verfälschungen mit Schwerspath unterworfen. Verf. fand in verschiedenen Proben von Bleiweiß in Öl einen Gehalt von Schwerspath, welcher bis zu 80 % betrug.

Nach den Untersuchungen von W. Herz[3]) über die *Hydroxyde von Zink und Blei* ist Zinkhydroxyd, welches abgesaugt, ausgewaschen und dann bei 60—70° im Trockenschranke getrocknet wurde, viel schwerer in Kalilauge löslich, als frisch gefälltes. Das leicht lösliche Zinkydroxyd ist also beim Trocknen in eine stabile, schwerer lösliche Form übergegangen. Dagegen zeigten frisch gefälltes Bleihydroxyd und solches, welches wie vorstehend behandelt und getrocknet war, die gleiche Löslichkeit. In diesem Falle findet also keine Modifikationsänderung statt.

## Silber.

A. Ossendowski[4]) lieferte Beiträge zur *Allotropie des Silbers*. Er erhielt eine Ausbeute von 72 % löslichem Silber durch Hinzufügung eines Gemisches von 200 ccm einer 30%igen neutralen Ferrosulfatlösung, 200 ccm einer 30%igen Lösung von zitronensaurem Natrium, 100 ccm einer 45%igen Lösung von zitronensaurem Kalium und 20 ccm einer 5%igen Äpfelsäurelösung zu 20 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung. Der Niederschlag wird mit 300—350 ccm Wasser übergossen, 12 Stunden stehen gelassen,

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 27, 304. 2) Pharm. Ztg. 1902, 336.
3) Ztschr. f anorg. Chem. 1901, 474. 4) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 58.

dann die dunkelrote Lösung filtriert; das Silber wird mittelst Ammoniumnitrat niedergeschlagen, wieder in Wasser gelöst und das Verfahren bis zur gänzlichen Reinigung fortgesetzt. Außer dem löslichen Silber werden hierbei auch eine unlösliche allotropische Modifikation des Silbers und $Ag_2O$ gebildet. Beim Verdampfen schwacher Silberlösungen erhält man einen schweren blauen Silberniederschlag, welcher sich in Wasser wieder auflöst. Verdampft man aber stark konzentrierte Silberlösungen, so resultiert eine andere unlösliche Silbermodifikation, welche goldfarbig ist. Bei Rotglut gehen alle allotropischen Formen des Silbers in gewöhnliches weißgraues metallisches Silber über.

*Kolloidales Silber* als Demonstrationsversuch erhält man nach F. Küspert[1]) folgendermaßen. Man versetzt einige Kubikzentimeter dicken farblosen Wasserglases (Natriumsilikatlösung) mit soviel Formalin, daß eben keine Trübung bestehen bleibt. Dann gibt man etwas Silbernitratlösung hinzu. Die hierbei auftretende gelbliche Trübung (Silbersilikat) verschwindet sehr rasch und macht bei wenig Silbernitrat einer dunkelgrünen, bald undurchsichtig werdenden Färbung Platz; mehr Silbernitrat ruft rotbraune Töne hervor, wobei die Flüssigkeit alle Farben von Gelbbraun bis Rotbraun nach einem tiefen Dunkelrotbraun durchläuft, bis sie schließlich ganz undurchsichtig ist. Diese Lösungen sind sehr beständig und lassen sich beliebig verdünnen.

V. v. Cordier[2]) untersuchte die *Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln.* Dabei ergab sich, daß die Bromaufnahme im Lichte, mag es nun intensives Bogenlicht oder schwaches Argandlicht sein, immer kleiner ist als im Dunkeln. Das Verhältnis der Aufnahme von Halogen durch Silber ist somit bei Brom ein anderes wie bei Chlor. Während das Licht die Bildung von Chlorsilber befördert, wird durch dasselbe bei Bromsilber vorwiegend der Zersetzungsprozeß gesteigert, so daß im allgemeinen im Dunkeln die größeren Zunahmen auftreten. Bei monatelanger Einwirkung von Brom auf Silber ist im diffusen Lichte die Zunahme auch kleiner als im Dunkeln.

*Tachiol* nennt Paternò das *Fluorsilber*, dem nach H. Kerez eine hohe baktericide Wirkung zukommt. Es wirkt in dieser Beziehung wie Silbernitrat und in 1 promilligen Lösungen stärker als die üblichen Karbolsäurelösungen. Da es Eiweißkörper in schwachem Grade koaguliert und wenig giftig ist, hält es Kerez[3]) für ein gutes Desinfiziens. Als Antiseptikum ist Argentum fluoratum auch schon früher empfohlen worden, bisher aber, wie es scheint, nicht in Aufnahme gekommen.

*Gegenwart von Tellur in amerikanischen Silberbarren;* von Camille Vincent[4]). Amerikanische Silberbarren von hohem Silbergehalt zeigten bei der Verarbeitung sehr schlechte Eigenschaften. Das Metall war sehr brüchig und zerriß beim Auswalzen, erhielt

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902. 2) Monatshefte f. Chem. 1901, 22, 707. 3) Bakt. Centralbl. 1902, Nr. 8/9.
4) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 23—24.

aber die normale Beschaffenheit, als es zweimal mit 5 % Salpeter geschmolzen worden war. Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, daß das Silber Tellur enthielt, dagegen frei war von Selen. Das Silber war demnach aus hessithaltigen Mineralien (Hessit = Tellursilber) gewonnen worden.

## Kupfer.

*Maßanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium;* von F. M. Litterscheid[1]). Wir kennen bereits zwei Titriermethoden für Kupfer, welche sich auf die Tatsache gründen, daß überschüssiges Jodkalium aus neutralen oder schwach sauren Kupferoxydsalzlösungen das Kupfer in Gestalt von Kupferjodür unter gleichzeitiger Jodentbindung niederschlägt. Nach der Jodidmethode ermittelt man mit $^{n}/_{10}$ Thiosulfatlösung die Menge Jod, welche beim Zusammenbringen einer Kupferoxydsalzlösung mit Jodkalium freigemacht wird, nach der Gleichung: $2 CuSO_4 + 4 KJ = Cu_2J_2 + 2 K_2SO_4 + 2 J$. Nach dem Verfahren von Vitali scheidet man aus neutraler Kupferoxydsalzlösungen zwar auch im Sinne obiger Gleichung Kupferjodür und freies Jod ab, doch wird das letztere zur Oxydation von schwefliger Säure verbraucht, die man in genau ausreichender Menge mit Stärkelösung zufügt. Die saure Flüssigkeit wird mit $^{n}/_{10}$ Kalilauge titriert und der Berechnung folgende Gleichung zu Grunde gelegt: $2 CuSO_4 + 2 KJ + SO_2 + 2 H_2O = Cu_2J_2 + 2 KHSO_4 + H_2SO_4$. Versetzt man eine zuvor mit schwefliger Säure vermischte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung mit Jodkaliumlösung in geringem Überschuß, so wird das sich in Lösung befindende Kupfer ohne Jodabscheidung völlig als Kupferjodür niedergeschlagen. Ist die Kupferlösung sehr verdünnt, so erfolgt die Abscheidung des Kupferjodürs erst nach meßbarer Zeit. Man kann diesen Vorgang ebenfalls durch die letzte Gleichung ausdrücken. Auf dieser Tatsache läßt sich eine weitere Methode der Kupferbestimmung mit Jodkalium aufbauen, indem man die Menge Jodkalium mißt, die unter den angegebenen Bedingungen zum Ausfällen des Kupfers in Gestalt von Kupferjodür verbraucht wird. Die Anwendung einer derartigen Methode hat natürlich die Abwesenheit anderer, unter den obwaltenden Verhältnissen gleichfalls mit Jodkalium fällbarer Basen (wie Blei, Quecksilber etc.), ferner die Abwesenheit von Halogenwasserstoff und solchen Körpern, die aus Jodkalium Jod frei zu machen vermögen, zur Voraussetzung. Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise: Man versetzt die möglichst konzentrierte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung, die zur Erzielung größerer Genauigkeit nicht weniger als 0,1 g Cu entsprechende Menge Kupfersalz enthalten soll, in Meßkolben von 200—500 ccm mit einigen ccm schwefliger Säure und läßt einen nicht allzugroßen Überschuß an $^{n}/_{10}$ Jodkaliumlösung hinzufließen. Nun läßt man eine Stunde stehen, fällt zur Marke

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, 219.

auf, läßt zu einem aliquoten Teile des Filtrats einen Überschuß von $^n/_{10}$ Silberlösung hinzufließen und fügt etwa 10 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu. Daß man Silberlösung im Überschuß zugesetzt hat, erkennt man daran, daß das abgeschiedene Jodsilber sich zusammenballt. Den Überschuß titriert man mit $^n/_{10}$ Rhodanammonlösung nach Zusatz von 10 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung zurück.

*Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers;* von Fernand Repiton[1]). I. Durch Ferrocyankalium: Man bereitet sich eine $^1/_{10}$-Normal-Ferrocyankalium- und eine Ferrosulfatlösung. Zu einer siedenden, neutralen, schwefelsaueren Kupferlösung setzt man die $^1/_{10}$-Normal-Ferrocyankaliumlösung hinzu und bestimmt das Ende der Titration durch Tüpfeln mit der Ferrisulfatlösung. 1 ccm der Ferrocyankaliumlösung entspricht 0,0063 g metallischem Kupfer. Die Reaktion verläuft nach Malaguti im Sinne der Gleichung: $K_4FeCy_6 + 2CuSO_4 = Cu_2FeCy_6 + K_2SO_4$. Höchst wahrscheinlich lassen sich auch andere Metalle, z. B. Blei in neutraler salpetersauerer, Zink etc. in neutraler salzsauerer Lösung durch Ferrocyankalium bestimmen. — II. Durch Oxalsäure: In einer heißen, neutralen, essigsaueren Lösung des Kupfersalzes wird das Kupfer durch überschüssige Oxalsäurelösung von bekanntem Titer gefällt, die Flüssigkeit 3 Stunden beiseite gestellt und darauf der Überschuß an freier Oxalsäure in Gegenwart von etwas $H_2SO_4$ heiß durch Chamäleonlösung zurücktitriert. Wenn man zuvor die Oxalsäurelösung und Chamäleonlösung gegen eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt eingestellt hat, erhält man das Analysenresultat durch einfache Multiplikation. Das Verfahren ist sehr genau, wenn in neutraler, essigsauerer, schwefelsauerer oder salzsauerer Lösung gearbeitet wird.

*Zur Bestimmung des Kupfers mit Aluminiumblech* wird nach Perkins[2]) das Kupfer, ähnlich wie bei dem Low'schen modifizierten Cyanidverfahren, als Sulfat in Lösung gebracht. Die Lösung wird abgedampft, bis alle Salpetersäure abgetrieben ist und dicke weiße Dämpfe auftreten, dann mit Wasser verdünnt, so daß auf 10 ccm Schwefelsäure ungefähr 50 ccm Wasser kommen. In diese Lösung werden zwei bis drei Stücke Aluminiumblech von 40 qmm Oberfläche hineingegeben und aufgekocht. In fünf Minuten ist alles Kupfer auf dem Bleche niedergeschlagen und kann in einen Gooch'schen Tiegel abfiltriert werden, worin es getrocknet und gewogen wird.

*Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in Eisen* verfährt man nach Koch[3]) so, daß man das Kupfer bei der Behandlung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure ungelöst zurückbehält und dadurch anreichert. Auf 100 g Stahlspäne läßt man 200 ccm verdünnte Schwefelsäure von 20° Bé bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und fügt, wenn die Reaktion beendet ist,

---

1) Moniteur scient. (4) 16. I 287.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 172. 3) ebenda, Rep. 115.

unter Erwärmen von neuem 200 ccm Schwefelsäure hinzu. Dann wird, um Krystallisation zu vermeiden, $^1/_2$ l Wasser zugesetzt, der unlösliche Rückstand abfiltriert und nach dem Trocknen und Glühen in einem Porzellantiegel von etwa 100 ccm Inhalt in einigen ccm rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ccm Wasser und 20 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht aufgenommen, filtriert und auf 120 ccm mit Wasser aufgefüllt. Nach Zusatz einiger Tropfen Oxalsäurelösung wird elektrolysiert mit 0,06 V. und 0,094 A. auf 1 qdm. Bei der Kupferbestimmung im grauen, kohlenstoffreichen Roheisen genügen 400 ccm Schwefelsäure nicht, um alles Eisen zu lösen, da es zum Teil von graphitartiger Kohle eingehüllt wird. Man muß dem unlöslichen Rückstand noch einmal mit 200 ccm Schwefelsäure von 30° Bé etwa eine halbe Stunde lang erhitzen. Die Anwendung von Salzsäure statt der Schwefelsäure ist nicht angängig, da dabei ein Teil des Kupfers mit dem Eisen in Lösung geht.

*Über die langsame Veränderung der kupferhaltigen Metall-Legierungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Alkalichlorid;* von Berthelot[1]). Wiederholt sind antike Gegenstände von gut ausgebildeten Formen gefunden worden, wie z. B. Messer, die ganz aus Kupferoxydul bestanden und von denen man annahm, daß sie direkt aus Kupferoxydul hergestellt worden seien. Verf. glaubt, daß diese Gegenstände ursprünglich aus einer Legierung, z. B. Bronze oder Messing, gefertigt wurden und durch eine sogen. Pseudomorphose ihre Form behalten haben, indem der eine Bestandteil der Legierung (Zn, Sn oder Pb) infolge von Oxydation oder Bildung von basischen oder Doppelsalzen verschwand und der entstehende leere Raum durch Sauerstoff, d. h. durch den Übergang des zurückgebliebenen Kupfers in Kupferoxydul, ausgefüllt wurde. Um diese Hypothese experimentell zu stützen, hat Verf. untersucht, wie sich Kupferlegierungen, insbesondere Messing, der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und kochsalzhaltigem Wasser gegenüber verhalten. Sehr dünne Messingblätter, die 2 Jahre lang in einer Flasche, die derart verschlossen war, daß die Luft in ihr nur sehr langsam zirkulieren konnte, in verdünnter Kochsalzlösung gelegen hatten, hatten sich z. T. in rotes Kupferoxydul, welches von Atakamit ($3CuO.CuCl_2.4H_2O$) begleitet wurde, verwandelt, während die Flüssigkeit (und der Niederschlag) die anderen Metalle enthielt.

Zur *Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen* wurde von A. Rössing[2]) folgendes Verfahren angegeben: 2 g der grob gepulverten Legierung werden in möglichst wenig Königwasser gelöst (die Lösung wird zur Sicherheit noch mit wenig Kaliumchlorat erwärmt), mit Wasser unter Zusatz von etwas Weinsäure verdünnt, mit Natronlauge schwach alkalisch ge-

1) Annal. de Chim. et de Phys. (7) 22, 457.
2) Ztschr. f. analyt. Chemie 1902, 1.

macht und mit farblosem Schwefelnatrium in möglichst geringem Überschuß versetzt. (Gelbes Schwefelnatrium löst Kupfersulfid.) Nach kurzem Erwärmen und Absetzen wird filtriert, ohne den Niederschlag auf das Filter zu bringen, der Rückstand mit heißem, wenig Schwefelnatrium enthaltendem Wasser gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trennung von Blei und Kupfer weiter behandelt. Die Bestimmung erfolgt als Bleisulfat und Schwefelkupfer. — Mit der vom Schwefelblei und Schwefelkupfer abfiltrierten Lösung wird, wenn man den praktischen Gang der Elektrolyse nicht anwenden will, zur Trennung von Antimon und Zinn auf chemischem Wege folgendermaßen weiter verfahren, und zwar nach der Clarke'schen Methode, welche darauf beruht, daß aus Zinn- und Antimonlösungen bei Gegenwart von viel freier Oxalsäure und Abwesenheit viel freier Mineralsäuren in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff nur Antimon ausgefällt wird. Man entfärbt nun in vorliegendem Analysengange die Sulfosalze zweckmäßig zunächst mit Wasserstoffperoxyd in gelinder Wärme, neutralisiert annähernd mit Salzsäure und setzt dann zu der erwärmten Flüssigkeit eine heiße Lösung von 25 bis 30 g Oxalsäure. Dann leitet man in der Siedehitze eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, entfernt sodann die Flamme, ohne das Einleiten des Gases zu unterbrechen und filtriert nach 5 bis 10 Minuten noch heiß den in großen Flocken sich absetzenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser löst man denselben auf dem Filter wiederum in möglichst wenig Schwefelnatrium oder Schwefelammon, zieht das Filter mehrmals mit heißem Wasser aus, neutralisiert diese Lösung wiederum annähernd mit Salzsäure, versetzt mit einer heißen Lösung von 15 bis 20 g Oxalsäure und leitet nochmals in der beschriebenen Weise etwa 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, um die bei der ersten Fällung mit dem Antimon ausgefällten kleinen Zinnmengen völlig in Lösung zu halten. — Die vereinigten, das Zinn enthaltenden Filtrate werden warm mit Ammoniak übersättigt und mit nicht zu wenig Schwefelammon versetzt; das Zinn wird aus dieser Lösung durch Essigsäure als Sulfid gefällt und als $SnO_2$ zur Wägung gebracht. Ein beträchtlicher Überschuß von Schwefelwasserstoff ist zweckmäßig, den man in die angesäuerte Lösung einleitet; auch empfiehlt es sich, bei den Legierungen, welche sehr reichliche Mengen Zinn enthalten, von den bestimmten Volumen des Filtrates nur einen aliquoten Teil zur Zinnbestimmung zu verwenden.

*Kupferchlorür.* Feuchtes Kupferchlorür färbt sich in Berührung mit Luft erst mehr oder weniger gelb, dann gelbgrün, zuletzt rein grün. Als Endprodukt der Einwirkung der Luft auf feuchtes Kupferchlorür entsteht nach den Untersuchungen von M. Gröger[1]) das Chlorid $3CuO.CuCl_2.4H_2O$. Völlig trockenes $Cu_2Cl_2$ bleibt an der Luft unverändert, auch hat das Licht darauf

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 28, 154.

keine Einwirkung. — Wurde Kupferchlorür in sehr verdünnter Salzsäure (1 : 5000) unter Luftabschluß dem Licht ausgesetzt, so färbte es sich rasch schwärzlich grün, dann schwarz, zuletzt dunkel kupferbraun. Die überstehende Flüssigkeit war blaß grünlich gefärbt und enthielt $Cu_2Cl_2$ und $CuCl_2$. Das Chlorür zerfällt also unter diesen Umständen nach der Gleichung: $Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2$. Setzt man $Cu_2Cl_2$ unter einer konzentrierten Lösung von $CuCl_2$ bei Luftabschluß dem Sonnenlichte aus, so bleibt es rein weiß; das Kupferchlorid wirkt also der Zersetzung des Chlorürs durch das Licht entgegen.

## Gold.

*Über das egyptische Gold;* von Berthelot[1]). In den ältesten Zeiten des Altertums verwandte man direkt das im Alluvium gefundene Gold, welches gewöhnlich eine gewisse Menge Silber enthält. Wenn der Silbergehalt eine bestimmte Höhe erreicht, so besitzt das Gold einen weißlichen Farbenton. Es war in dieser Form unter dem Namen „Elektrum" oder bei den Ägyptern unter dem Namen „Asem" bekannt. Erst später lernte man, das Silber vom Gold zu trennen. Man kann also bis zu einem gewissen Grade aus der Anwesenheit oder Abwesenheit des Silbers in den Goldproben das Alter derselben bestimmen. Zwar kommen in der Natur goldführende Gesteine vor, welche silberfrei sind, doch sind derartige Funde äußerst selten. Verf. hat 3 Goldblättchen aus ägyptischen Gräbern untersucht, von denen nur eines, welches aus der Perserzeit, also aus einer Zeit stammte, wo man bereits im Orient die Kunst, Gold und Silber zu trennen, kannte, kein Silber enthielt. Die beiden anderen Proben, welche man in Gräbern der 6. und 12. Dynastie gefunden hatte, enthielten 3,2, bezw. 4,5 % Silber.

*Die Fällung von metallischem Golde in krystallinischem Zustande* geschieht nach Awerkijeff[2]) durch Formaldehyd in stark salz- oder salpetersaurer Lösung. Auf 200 bis 300 ccm der 0,01 g Gold in 1 l enthaltenden Goldchloridlösung müssen 10 ccm der wässerigen Formaldehydlösung genommen werden. Die Größe der Krystalle beträgt 0,2 bis 0,9 mm; das spez. Gew. 19,43; die Form ist eine Kombination von Würfel und Oktaëder. Die Lösungen können neben Gold noch Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zink, Blei, Mangan, Zinn und Arsen enthalten, wobei nur Gold fällt. Platin wird auch langsam gefällt.

Ein Verfahren zur *Darstellung von Gold aus dem Seewasser* haben sich H. Clay Bull und A. Watlug patentieren lassen. (D. R.-P. 129870). Das Verfahren besteht darin, daß das Seewasser mit Kalkmilch behandelt wird. Das Gold ist dann in dem Niederschlage enthalten und wird aus diesem in üblicher Weise gewonnen.

---

1) Compt. rend. 131, 461—62.
2) Chem.-Ztg. 1902, 1017.

*Herstellung von kolloidalem Gold und Silber.* Um kolloidales Gold darzustellen, gibt man zu einer wässerigen Lösung der Alkalisalze von Zersetzungsprodukten aus Albuminen (gebildet durch Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Albumine) Ätznatronlauge und soviel Goldchlorid, daß dessen Menge etwas diejenige überschreitet, welche dem vorhandenen Alkali entspricht. Man erhitzt dieses Gemisch, bis seine Farbe in hellrot übergegangen ist, dialysiert dasselbe mit Wasser, fällt mit verdünnter Säure, löst den Niederschlag in verdünnter Ätznatronlauge, dialysiert die Lösung nochmals und dampft dieselbe ab. Das erhaltene kolloidale Gold enthält über 60 % reines Metall, besteht aus bronzeglänzenden Schuppen, ist sehr leicht und vollkommen löslich in Wasser und zeichnet sich durch seine Eigenschaft aus, seine Löslichkeit in verdünnten wässerigen Alkalien, selbst nachdem es aus seinen wässerigen Lösungen durch Säuren ausgefällt worden ist, beizubehalten. — In einem weiteren Patente wird die analoge Darstellungsweise von kolloidalem Silber aus Silberchlorid beschrieben. Das kolloidale Silber enthält bis zu 90 % reines Metall und besteht aus Schuppen, die einen schönen blauen Metallglanz zeigen. Im übrigen verhält sich das kolloidale Silber wie das kolloidale Gold. Amer. Pat. 701605 und 701606. C. Paal, Erlangen, übertragen auf Kalle & Co., Biebrich a. Rh.[1])

*Die blaue Färbung des auf chemischem Wege erhaltenen Goldhydrosols* soll nach Zsigmondy auf beginnenden Zerfall des Hydrosols hinweisen, während durch Bredigs Versuche die Existenzfähigkeit der auf elektrischem Wege hergestellten blauen Hydrosole bewiesen ist. Gutbier[2]) ist es nun gelungen, auch auf chemischem Wege blaue Goldhydrosole zu erhalten, die sich durch große Haltbarkeit auszeichnen, indem er stark verdünnte, vollkommen neutrale Goldchloridlösungen mit Hydrazinhydratlösungen unter Vermeidung des geringsten Überschusses an Reduktionsmittel reduzierte. Auch ist es ihm gelungen, eine ganze Reihe anderer Elemente, Silber, Kupfer, Platin, Selen und zum ersten Male auch Tellur in kolloidalen Zustand überzuführen.

*Jodometrie des Goldes;* von E. Rupp[3]). Goldchloridlösungen werden mittelst arseniger Säure im Sinne der Gleichung: $3 As_2O_3 + 4 AuCl_3 + 6 H_2O = 3 As_2O_5 + 12 HCl + 4 Au$ reduziert. Verf. hat den quantitativen Verlauf dieser Reaktion festgestellt und hieraus eine einfache Titration von Goldlösungen begründet. Die Reduktion wird mit einer bekannten überschüssigen Menge von arseniger Säure ausgeführt, und dann der Überschuß der letzteren jodometrisch zurücktitriert.

*Die Bestimmung von Gold durch Titration mit Natriumthiosulfat* schlägt Faktor[4]) vor. Eine neutrale Lösung von Goldchlorid gibt mit Jodkaliumlösung einen grünlichen Niederschlag von Goldjodid, der sich in überschüssigem Kaliumjodid zu Gold-

1) Chem.-Ztg. 1902, 586. 2) ebenda, Rep. 212. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 2011. 4) Chem.-Ztg. 1902. Rep. 200.

trijodidjodkalium zu einer braunen Flüssigkeit löst: $AuCl_3 + 4KJ = 3KCl + AuJ_4K$. Fügt man zu dieser Lösung eine Lösung von Natriumthiosulfat, so verschwindet die braune Farbe und das Goldtrijodidjodkalium geht in Goldmonojodidjodkalium über $AuJ_4K + 2Na_2S_2O_3 = AuJ_2K + 2NaJ + Na_2S_4O_6$. Zur Bestimmung werden 10 ccm Goldchloridlösung (ungefähr 2 %) mit 4 g festem Jodkalium versetzt, auf 100 ccm verdünnt und mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister titriert. Es wurden 0,1352 g Gold statt 0,1355 g gefunden.

*Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor;* von Fernand Meyer[1]). Zur Darstellung von Goldchlorid $AuCl_3$ erhitzt man pulverisiertes Gold in geschlossenen Röhren mindestens 24 mal mit flüssigem Chlor auf 100°. Das Goldchlorid ist in der Hitze in flüssigem Chlor völlig löslich und krystallisiert beim Erkalten in Form weinroter, sehr zerfließlicher Krystalle wieder aus. Das auf diese Weise gewonnene Goldchlorid beginnt bei 150° in Goldchlorür, AuCl, einen graugrünen Körper, und Chlor zu zerfallen. Die Dissociation des Goldchlorürs beginnt bei 170°. Aus den Dissociationsdrucken beider Verbindungen bei verschiedener Temperatur ergeben sich die für die Darstellung von $AuCl_3$ oder AuCl einzuhaltenden Grenzen hinsichtlich Temperatur und Druck. Die Bestimmungen der Dissociationsdrucke lassen weiter erkennen, daß nur eine Verbindung des Au existiert, die weniger Cl enthält, als $AuCl_3$ und zwar AuCl.

## Platin.

*Platin in Australien;* von J. Plummer[2]). In Neu-Süd-Wales kommt Platin in beschränkten Mengen vor. Es wird seit 1893 gewonnen und wurden seit 1894 insgesamt 257,15 kg erhalten. Die Gewinnung des Jahres 1900 betrug beispielsweise 16,43 kg. Die Hauptfundgegend ist der Distrikt Eifield, wo es mit Gold zusammen vorkommt. Es findet sich dort bei dem Orte Platina eine Alluvialschicht von 1 Meile Länge und 18—45 m Breite, die etwa 18—21 m unter einer Lehmschicht liegt. Das Waschgut enthält 7,5—18 g Platin und 1,5—4,5 g Gold pro Tonne.

*Über die egyptischen Metalle;* von Berthelot[3]). Es handelt sich um ein Metallkästchen aus Bronze (Kupfer, Blei und Zinn), dessen Verzierungen aus Gold, Silber und Platin bestanden. Der Nachweis von *Platin* ist interessant, da man bisher annahm, daß dieses Metall im Altertum nicht bekannt war. Das Kästchen wurde in der Nähe von Theben gefunden.

*Die mikrokrystalline Struktur des Platins* hat Andrews[4]) studiert. Ein Stück eines kleinen Klumpens reinen Platins wurde poliert und in ein Gemisch von Salpeter- und Salzsäure gelegt. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, aber bei weniger als zwei Minuten langem Kochen entstand eine Ätzung, die unter dem Mikroskope zeigte, daß das Metall aus großen Krystallkörnern be-

1) Compt. rend. 133, 315—18. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 191.
3) Ann. de Chim. et de Phys. (7) 23. 1. 4) Chem.-Ztg. 1901, 1116.

stand, die wieder krystallinische Struktur zeigten und zwar Würfel und Oktaëder.

*Über die Bestimmung des Platins und Iridiums in Platinmineralien;* von Leidié und Quennessen[1]). Die Leidié'sche Extraktions- und Trennungsmethode kann, wenn es sich nur um die Platinbestimmung in Mineralien oder um die Abscheidung des Platins im großen handelt, in folgender Weise vereinfacht werden. Man behandelt das pulverisierte Mineral mit heißem Königswasser, bis dieses nichts mehr löst, dampft die Lösung zunächst auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz und dann bei 105—110° zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Wasser wieder auf und filtriert. Zum auf 70° erhitzten Filtrat setzt man alsdann Natriumnitrit bis zur neutralen Reaktion gegenüber Lackmus, darauf Natriumkarbonat, bis keine Vermehrung des entstehenden Niederschlags mehr erfolgt, erhitzt zum Sieden und filtriert, wodurch die fremden Metalle von den Platinmetallen getrennt werden. In das durch NaOH alkalisch gemachte und auf 70—80° erhitzte Filtrat leitet man nunmehr Chlor ein, um das Osmium und Ruthenium in Form ihrer flüchtigen Superoxyde zu entfernen, neutralisiert darauf die Flüssigkeit mit Salzsäure und setzt von neuem Natriumnitrit hinzu, um die entstandenen Chloride wieder in Nitrite zu verwandeln. Anstatt nun die Flüssigkeit mit Chlorammonium zu sättigen, wie es das vorher erwähnte Leidié'sche Verfahren vorschreibt, setzt man 30—35 % KCl zu, wodurch Rhodium und Iridium als Doppelnitrite gefällt werden, filtriert, verwandelt das in Lösung gebliebene Palladium und Platin durch Salzsäurezusatz wieder in die Chloride, nimmt die Salzmasse in siedendem Wasser auf und fällt aus der schwach alkalisch gemachten, siedenden Lösung die beiden Metalle durch Formaldehyd. Die abfiltrierten, geglühten und im Wasserstoffstrom reduzierten Metalle löst man in Königswasser, dampft die Lösung ein, nimmt den Rückstand in Wasser wieder auf, behandelt die Lösung mit einem Reduktionsmittel, um das $PdCl_4$ in $PdCl_2$ umzuwandeln und fällt das Platin durch Chlorammonium aus. Soll auch das Iridium bestimmt werden, so teilt man die Flüssigkeit, nachdem das Osmium und Ruthenium entfernt ist, in zwei Teile. In der einen Hälfte bestimmt man das Platin wie oben angegeben. Die andere Hälfte der Flüssigkeit sättigt man mit Chlorammonium, wodurch das Iridium gefällt wird. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Chlorammoniumlösung aus, glüht, reduziert im Wasserstoffstrom und wägt. — Zur Ausführung dieser Bestimmungen sind mindestens 5 g Mineral in Arbeit zu nehmen. Während das allgemeine Leidié'sche Verfahren das gesamte, in den Mineralien oder Rückständen, gleichviel in welcher Form enthaltene Iiridium abscheidet, läßt sich nach dem vorstehenden Verfahren das in Form von Iridiumosmiat vorhandene Iridium nicht gewinnen, weil das Iridiumosmiat in Königswasser unlöslich ist.

---

1) Bull. d. l. Soc. chem. de Paris (3) 35, 840—42.

*Über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen;* von W. C. Heraeus[1]). Die leichte Zerstörbarkeit der Platintiegel bei Phosphatanalysen ist eine jedem Analytiker wohlbekannte Thatsache. Als Ursache der Zerstörung ist die Bildung von Phosphorplatin anzusehen, indem aus dem Magnesiumpyrophosphat Phosphor reduziert wird und sich mit dem Platin verbindet. Die Zerstörung der Tiegel zeigt sich manchmal schon nach wenigen Glühungen, manchmal erst nach einigen hundert Operationen, das Bild ist aber stets das gleiche: der Tiegel zeigt Risse, meist im Boden, zuweilen in der Seitenwand, die Bruchflächen sind krystallinisch und zeigen häufig wulstig aufgeworfene Ränder, zum Teil deutliche Schmelzerscheinungen. Verf. hat mit R. Haagn versucht, durch systematische Untersuchungen die in Betracht kommenden Verhältnisse aufzuklären. Sie fanden, daß Magnesiumpyrophosphat durch Kohle bei 950° reduziert wird. Reduzierende Gase, insbesondere Wasserstoff, reduzieren schon unter 900°. Das beim Glühen des Ammoniummagnesiumphosphats entweichende Ammoniak ist ein starkes Reduktionsmittel, indem es beim Glühen in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt. Die Einwirkung des Ammoniaks ist stärker, wenn der Niederschlag freies Ammoniumphosphat enthält. Die Zusammensetzung des Platins spielt keine wesentliche Rolle für die größere oder geringere Haltbarkeit der Tiegel. Es ist daher die Ursache der Zerstörung der Platintiegel in den Arbeitsmethoden zu suchen. Es kann schon die Art der Fällung und Behandlung des Niederschlages vor dem Glühen von wesentlicher Bedeutung sein, ebenso kann auch das Glühen selbst Anlaß zur Zerstörung geben. In letzterer Hinsicht weist Verf. besonders darauf hin, daß bei Verwendung von Goochtiegeln, wenn eine größere Anzahl von Glühungen hinter einander ohne jedesmalige Entleerung des Tiegels vorgenommen wird, der frische Niederschlag in schon verglühten eingesaugt wird, und daß dann bei schneller Erhitzung die Möglichkeit vorliegt, daß, bevor der größte Teil des Ammoniaks entweichen konnte, die Reduktionstemperatur bereits erreicht ist. Bei den vielen Möglichkeiten der Bildung von Phosphorplatin sowie der Verschiedenheit der Arbeitsmethoden lassen sich allgemein gültige Regeln zur Verhinderung dieses Übelstandes nur schwer aufstellen. Es erscheint nicht unmöglich, daß die Praxis mit der Zeit Bedingungen finden wird, unter deren Einhaltung die Zerstörung der Platintiegel auf ein zulässiges Maß herabgedrückt werden wird.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, S. 917.

## c. Organische Chemie.

### 1. *Methanderivate.*

#### a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

*Zur Erdölbildung;* von Engler und Flachs[1]). Flachs untersuchte das Bitumen des Lias-Schiefers von Reutlingen. Das extrahierte Bitumen enthält zum Teil dieselben Bestandteile, insbesondere Paraffin, Pech und Asphalt wie fertiges, speziell elsässisches Petroleum und geht durch Druckdestillation fast quantitativ in Petroleum über. Auf Grund der sehr ausführlichen Experimentalarbeit stellen Engler und Flachs folgende Sätze auf: 1. Das Erdöl ist aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrige organische Substanz der letzteren durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatte. Außer Fettstoffen kommen nur noch Wachs, Harze und ähnliche Stoffe, doch nur zurücktretend, in Betracht. 2. Zu den Fettresten hat fast ausschließlich marines Leben beigetragen und zwar a) die gewöhnliche marine Fauna, wie Fische, Saurier, Weichtiere etc., b) niederorganisierte Lebewesen, besonders das Plankton des Meeres, wobei pelagische Foraminiferen, Radiolarien, Globigerinen, Pteropoden, Diatomeen etc. zumal in Betracht kommen. 3. Binnenpflanzenreste spielen nur ganz ausnahmsweise eine Rolle, jedoch nicht durch ihre eigne Zellsubstanz, sondern nur infolge Ansammlung von Wachs, Fett, Harzen u. s. w. 4. Die Umwandlung der Fettstoffe etc. in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen äusseren Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in sehr verschieden langen Zeitperioden vollzogen und zwar demgemäß je nach den Umständen ein rascher oder nur ein ganz allmählich verlaufender Prozeß, dessen erstes Stadium aber wahrscheinlich die Ausscheidung freier Fettsäuren durch Wasser war. 5. die langsame Umwandlung des Fettes in Erdöl zwingt zur Annahme von Zwischenprodukten. 6. Das Bitumen ist als ein solches Zwischenprodukt anzusehen, welches schon fertige Erdölbestandteile, insbesondere festes Paraffin, Asphalt, Pech enthält; es geht durch Druckdestillation sehr leicht in Petroleum über. 7. Die Erdöle verschiedenen Vorkommens enthalten in der Hauptsache dieselben Bestandteile, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe, der Methan- und der Naphthenreihe, Olefine, Terpene und zahlreiche noch ungesättigtere Kohlenwasserstoffe, ferner sauerstoffhaltige Verbindungen wie Säuren, Ketone, Phenole etc., Asphalt und Pech, endlich immer auch geringe Mengen schwefelhaltiger Körper und stickstoffhaltiger Basen. 8. Die verschiedenen Petroleumsorten unterscheiden sich hauptsächlich nur durch die relative Menge dieser Bestandteile. 9. Wie schon die Änderung der äusseren Bedingungen der Druckdestillation Druckdestillate ganz verschiedener Zusammensetzung aus ein und demselben Fett

1) Chem. Ztg. 1901, 1116.

ergibt, so ist auch die grosse Verschiedenheit der verschiedenen Erdölsorten in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen verursacht und nur in untergeordnetem Grade von den Fetten, Harzen und dem Wachs verschiedener Abstammung.

*Synthese verschiedener Petrole; Beitrag zur Theorie der Bildung der natürlichen Petrole;* von Paul Sabatier und J. B. Senderens [1]). Hydriert man Acetylen bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, so erhält man, wie die Verfasser bereits früher erwähnt haben, als Nebenprodukt flüssige Kondensationsprodukte. Diese Flüssigkeit gleicht nun in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften ganz dem amerikanischen Petroleum. Werden andererseits die durch Überleiten von Acetylen über fein verteiltes Nickel bei 200° entstehenden flüssigen Kondensationsprodukte nachträglich durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel hydriert, so entsteht ein dem kaukasischen Petroleum sehr ähnliches Gemisch von Methan- und Naphthenkohlenwasserstoffen. Führt man diese nachträgliche Hydrierung jedoch bei einer Temperatur oberhalb 300° aus, so zersetzt sich ein Teil der Cyclohexane wieder. Das Gemisch der flüssigen Kondensationsprodukte enthält also dann ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe und entspricht jetzt dem galizischen Petroleum. Leitet man das Acetylen, mit nur etwas Wasserstoff gemischt, über das fein verteilte Nickel, so erhält man ein zwischen dem amerikanischen und kaukasischen Petroleum liegendes Gemisch. Verfasser leiten aus diesen Synthesen folgende Hypothese bezüglich der Bildung der natürlichen Petroleumsorten ab. Es muss angenommen werden, dass im Erdinnern freie Alkali- oder Erdalkalimetalle und Karbide dieser Metalle vorhanden sind. Kommen diese Körper nun mit Wasser in Berührung, so entwickelt sich ein Gemisch von Wasserstoff und Acetylen. Trifft dieses, in dem sich die beiden Bestandteile natürlich in wechselnden Verhältnissen vorfinden, auf seinem Wege auf feinverteilte Metalle, wie Ni, Co, Fe, so tritt eine der oben beschriebenen Reaktionen ein und als Reaktionsprodukt entsteht ein Petroleum. Es läßt sich auf diese Weise ungezwungen die Verschiedenheit der bekannten Petroleumsorten erklären, worin sich diese Hypothese vorteilhaft von den übrigen unterscheidet.

*Zur Bestimmung des Bitumens in bituminösen Gesteinen* verfahren Marckwald und Frank [2]) folgendermaßen: In 0,5—1 g der feinst gepulverten Durchschnittsprobe wird zunächst die gesamte Kohlensäure im Bunsenschen oder einem anderen Kohlensäureapparat bestimmt, und dann in einer zweiten Probe der Wassergehalt festgestellt. Hierauf wird das Bitumen verbrannt und bis zur Gewichtskonstanz stark geglüht, und im Rückstande wieder die Kohlensäure bestimmt. Die Differenz zwischen dem Gesamtglühverluste einerseits und der beim Glühen weggegangenen Kohlen-

1) Compt. rend. 134, 1185—88. 2) Chem.-Ztg. 1902, 897.

säure zuzüglich des im Ausgangsmateriale enthaltenen Wassers andererseits, ist der Gehalt an Bitumen. Die durch den Schwefelgehalt der Gesteine verursachten Fehler wurden durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zur Substanz bei der Kohlensäurebestimmung vermieden.

*Äther Petrolei.* Die Forderung des Arzneibuches, daß der Petroläther, für den auch die vierte Ausgabe den ungebräuchlichen Namen „Benzinum Petrolei“ beibehalten hat, zwischen 50 und 75° sieden sollte, ist nach Gehe & Co. nicht ganz korrekt. Richtiger hätte man sagen müssen, „geht zwischen 50 und 75° zum größten Teil über“. Der Petroläther fängt bei 36° an zu sieden. Bis zu 50° gehen 16% über, von da bis 75° 60%, von 75 bis 85° 16%, der Rest bis 100° [1]).

Zur *Analyse von Petroleumäther* lieferten Balbiano und Paolini [2]) einen Beitrag, und zwar handelt es sich um die Bestimmung der cyklischen Kohlenwasserstoffe und der Olefine. Die cyklischen Kohlenwasserstoffe geben bei der Oxydation mit Salpetersäure normale Dikarbonsäuren, die in der Regel dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen wie der betreffende Kohlenwasserstoff enthalten. Die Trennung der entstandenen Dikarbonsäuren gelingt durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, wobei die Bernsteinsäuren und Glutarsäuren in verschiedenen Fraktionen übergehen, während die Adipinsäuren zurückbleiben. Die Trennung der Glutar- und Adipinsäuren kann auch leicht dadurch geschehen, daß die Glutarsäuren in Anhydride mit Essigsäureanhydrid übergeführt werden. Während diese Methoden bereits auf den Untersuchungen von Zelinsky, Kishner, Markownikoff und Aschan beruhen, ist die bisher von Allen zur Bestimmung der Olefine benutzte Methode, die Bromabsorption einer bestimmten Fraktion zu bestimmen, nicht sicher, da Brom auch von anderen Körpern, z. B. den cyklischen Kohlenwasserstoffen, absorbiert werden kann. Hier haben die Verfasser die Beobachtung von Denigès benutzt, dass die Olefine mit Quecksilberoxydsalzen komplexe Verbindungen liefern, aus welchen durch Behandlung mit Säuren die Olefine frei erhalten werden können. Sie benutzen eine in der Kälte gesättigte Lösung von Mercuriacetat. Wird davon eine ein Molekulargewicht Mercuriacetat enthaltende Menge mit einem Mol.-Gewichte Trimethyläthylen geschüttelt, so erhält man sofort vollständige Lösung, während auf Zusatz einer Lösung von ein Mol.-Gewicht Kaliumbromid, die mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht ist, ein zäher weisser Niederschlag erhalten wird, aus dem durch Destillation mit Salzsäure das Trimethyläthylen wieder befreit werden kann. Wird die Fällung mit Kaliumbromid nicht vorgenommen, so wird die Wirkung des Mercuriacetates eine oxydierende, wobei sich nach einiger Zeit Lamellen von Mercuroacetat, schliesslich sogar untermengt mit Quecksilber, absetzen. Nach ungefähr fünfzehn Tagen

---

1) Gehe & Co., Dresden, Geschäftsber. 1902, April.
2) Chem.-Ztg. 1901, 932.

ist die Reaktion beendet. Das Olefin ist ganz zersetzt. Aus dem Trimethyläthylen wurden grosse Mengen Aceton und Acetaldehyd, sowie eine geringe Menge eines nach Kampher riechenden Öles erhalten, das ein Kondensationsprodukt aldehydischer oder ketonischer Natur war. Die Reduktion des Mercuriacetates tritt nicht ein mit Benzol und vielen Varietäten von Petroleumbenzinen. Wird dieser aber eine kleine Menge Amylen oder Caprylen zugesetzt, so beginnt nach einigen Stunden die Bildung von Mercuroacetat. Eine gesättigte Lösung von Mercuriacetat, 2 oder 3 Minuten lang mit einer 0,1%igen Amylenlösung in Benzol geschüttelt, braucht zehn Stunden bis zur Abscheidung von Mercuroacetat, Caprylenlösung braucht 20 bis 25 Stunden. Die Ausführung der Prüfung geschieht folgendermaßen: 10 bis 12 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Mercuriacetat wird 2 bis 3 Minuten lang mit 3 bis 4 ccm des zu prüfenden Petroläthers geschüttelt, und in geschlossenem Gefäße bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist nach 24 bis 36 Stunden die wässerige Lösung durch kleine weiße, glänzende Lamellen getrübt, so kann man auf die Anwesenheit von Olefinen schliessen. Auf diese Weise haben Verff. aus einem amerikanischen Petroläther ein Olefin isoliert, das durch genauere Untersuchungen als das Hexylen $C_6H_{12}$ von der Formel $(CH_3)_2 = C = CH.CH_2.CH_3$ erkannt wurde.

*Über eine Molekularverbindung von Jodmethyl und Methylalkohol;* von J. Meunier [1]). Verf. berichtete über eine Molekularverbindung von Jodmethyl mit Methylalkohol von der Zusammensetzung $CH_3J.{}^1/_3 CH_3OH$, die er erhielt, als er das Reaktionsprodukt aus Methylalkohol, Jod und Phosphor rektifizierte, ohne es vorher mit Wasser zu waschen. Sie stellte eine lichtbrechende, sich selbst im Dunkeln rasch bräunende Flüssigkeit dar, die unter 747 mm Druck bei 37,3 °, unter 760 mm Druck bei 37,9 ° siedet und bei 15 ° ein spezifisches Gewicht von 2,0807 besaß. Durch Wasser wurde die Verbindung in ihre Komponenten zerlegt.

*Darstellung von Chloroform in unterbrochenem Betriebe.* Die bisher im Grossbetriebe angewandte Darstellungsweise von Chloroform beruhte auf der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol und Aceton oder auf Gemische beider Körper in Gegenwart von Wasser. Dabei war aber die Ausbeute gering und das Endprodukt stark mit grösseren oder geringeren Mengen Äther und Alkohol verunreinigt, welche sich schwer trennen ließen. Versuche zeigten nun, dass Chloroform in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen wird, wenn man vorchlorierten Alkohol mit Chlorkalk und Alkalien unter Erwärmung behandelt. D. R.-P. 129237, J. A. Besson.

*Zur Prüfung des Chloroforms;* von A. Langgaard [2]). Verf. ist der Prüfung des Chloroforms von neuem nähergetreten. Die Veranlassung hierzu war das Zirkular der englischen Firma Duncan, Flockhart & Co., welches einzelne Chloroformsorten durch

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 25, 572—73.
2) Ther. Monhft. 1902, S. 273.

Destillation und Wägung des hierbei bleibenden Rückstandes in Vergleich zog und angab, dass die Rückstände einzelner Chloroformsorten sich nicht nur dem Gewichte nach, sondern auch in physikalischer Beschaffenheit unterscheiden, insofern einzelne krystallinischer, andere mehr schmieriger Natur seien. Zur Ausführung dieser Bestimmung wird empfohlen, 50 g Chloroform im Apparate von Le Bel mit 25 cm langem Rohre zu destillieren und den Destillationsrückstand zu wiegen. Die Untersuchung einer Reihe von deutschen Chloroformsorten ergab nun in keinem Falle einen wägbaren Rückstand, dagegen fiel es auf, daß die Rückstände einiger Proben sich hinsichtlich ihres Geruches verschieden verhielten. Es wurden infolgedessen die Untersuchungen auf unsere wichtigsten Handelsmarken ausgedehnt. Verf. bemerkt hierbei, daß es nicht absolut notwendig ist, sich des Le Belschen Apparates zu bedienen. Es genügt die Verdunstung des Chloroforms bis auf einen kleinen Rest von 2—3 ccm in einem langhalsigen Kolben, wie man sie bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Oxydation benutzt, auf dem Wasserbade zu bewirken, mit der Vorsicht, daß das Chloroform nicht zum Sieden kommt. Den Rest bringt man in ein kleines Glasschälchen und lässt ihn langsam abdunsten. Weniger sicher ist es, die Verdunstung der gesamten Chloroformmenge in einem Glasschälchen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, wenngleich sich auch hierbei noch häufig Unterschiede zwischen den einzelnen Chloroformproben feststellen lassen. Verf. hat ferner das Verhalten der verschiedenen Chloroforme gegen das Marquissche Reagenz (Formalin-Schwefelsäure) geprüft. Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, daß Schwefelsäure und Chloroform in einem mit Schwefelsäure ausgespülten, mit Glasstopfen verschließbarem Glase in dem Verhältnis gemischt wurden, wie es von dem D. A.-B. für die Schwefelsäureprobe angegeben wird, dann wurde nach dem Hinzufügen von 3—4 Tropfen Formalin kräftig durchgeschüttelt. Bei mehreren der untersuchten Chloroformproben trat eine mehr oder weniger intensive Braunfärbung der Schwefelsäure und selbst braune Abscheidung auf. Als positiv wurde die Reaktion nur dann angesehen, wenn sie unmittelbar nach dem Durchschütteln nach erfolgtem Formalinzusatz auftrat. Nach längerem Stehen mit Formalin-Schwefelsäure zeigten alle Chloroformsorten eine Braunfärbung, die auf das Vorhandensein von Benzol nicht zurückgeführt werden kann, da selbst bei Spuren von Benzol die Braunfärbung sofort eintritt. Über das Ergebnis der Untersuchung gibt folgende Zusammenstellung Auskunft.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Sämtliche Proben hielten die Prüfung des D. A.-B. aus. Nach der Duncanschen und Marquisschen Probe ist das Scheringsche Chloral-Chloroform das reinste. Es folgt aus der Zusammenstellung ferner, dass die verschiedenen Handelsmarken sehr wohl den Forderungen des D. A.-B. entsprechen und dennoch unter einander verschieden sein können, und weiter, daß die Darstellung eines Chloroforms aus Chloral oder aus Salicylid-Chloroform an sich ein

| Chloroform-Probe | Verdampfungs-Rückstand | Formalin-Schwefelsäure-Reaktion |
|---|---|---|
| 1. Chlorof. Ph. G. IV. puriss. Marke „Riedel". | Stechender Geruch nach gechlorten Produkten. | Braunfärbung. |
| 2. Chloroform. purissim. Ph. G. IV. E. Merck. | Geruchlos. | Dunkelbraune Färbung. Nach einiger Zeit braune Abscheidung. |
| 3. Chloroformium puriss. Marke E. H. Chemische Fabrik Cotta E. Heuer. | Geruch nach gechlorten Produkten. Leicht stechend. | Ganz leichter Stich ins Bräunliche, am folgenden Tage Färbung stärker. |
| 4. Chloroform. Duncans Pure. S. G. 1,490. | Widerlicher, senfölartiger Geruch. | Farblos; am folgenden Tage schwache Gelbfärbung. |
| 5. Scherings Chloral-Chloroform. | Geruchlos. | Farblos; am folgenden Tage gelb, etwas stärker als bei 4. |
| 6. Chloroform. e Chloralo J. D. Riedel. | Stechender, starker Geruch nach gechlorten Produkten. | Starke, dunkelbraune Färbung. Nach einiger Zeit braune Abscheidung. |
| 7. Chloroform. e Chloral. Ph. Hung. II. E. Merck. | Geruchlos. | Starke, dunkelbraune Färbung später braune Abscheidung wie bei 6. |
| 8. Chloroform Anschütz. | Schwacher muffiger Geruch | Starke, dunkelbraune Färbung, später braune Abscheidung wie bei 6. |

chemisch reines Präparat nicht gewährleistet. Es fragt sich nun, welche Bedeutung haben die durch die angewandten Methoden nachgewiesenen Verunreinigungen und haben wir ihnen überhaupt eine Bedeutung zuzusprechen? Verf. ist der Ansicht, daß wir sie nicht verantwortlich machen können für das Vorkommen von Todesfällen bei der Narkose, aber er hält es sehr wohl für möglich, daß sie die Ursache für manche unangenehmen Erscheinungen sein können, wie wir sie leider zu oft bei der Chloroformnarkose sehen. Er hält die Einführung der Formalin-Schwefelsäureprobe und eine Verschärfung der Geruchsprobe für durchaus notwendig.

Die von Langgaard vorgeschlagene Art und Weise der Ausführung der Verdampfungsprobe ist nach L. Scholvien [1]) ungeeignet, weil sie eine Zersetzung des Chloroforms zur Folge hat und deshalb zu ganz falschen Resultaten führt. Die Reaktion auf Benzol mittelst Formalin-Schwefelsäure tritt nach Scholvien schon in einer Verdünnung von 1 : 5000 ein.

*Zur Prüfung des Chloroforms;* von A. Langgaard [2]); von L. Scholvien [3]).

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 488. 2) Apoth. Ztg. 1902, 600.
3) Pharm. Ztg. 1902, 756.

*Die Demonstration der Zersetzung des Chloroforms im Gasglühlichte;* von Paul Gerlinger[1]). Die Tatsache, daß giftige Gase entstehen, wenn Chloroformdämpte an Gas- oder auch an gewöhnlichen Petroleumflammen vorbeistreichen, ist in den letzten Jahren mehrfach erörtert worden. Die Zersetzung des Chloroforms im Gaslichte verläuft bekanntlich in der Weise, daß durch direkte Oxydation in der Umgebung der Flamme das heftig wirkende Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) und Salzsäure entstehen: $CHCl_3 + O = HCl + COCl_2$. Das Chlorkohlenoxyd ist durch den Geruch und die für Säurechloride charakteristische Bildung von weißen Nebeln an der Luft zu erkennen. Worauf die giftige Wirkung dieses Körpers zurückzuführen ist, scheint noch nicht genügend aufgeklärt zu sein. Das Chlorkohlenoxyd zersetzt sich mit heißem Wasser rasch, mit kaltem dagegen nur langsam nach der Gleichung $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$. Auch bei der Temperatur des tierischen Organismus dürfte dieser Prozeß an den Schleimhäuten der Atmungsorgane nur langsam vergehen, so daß einem Teil des Phosgengases als solchem die Möglichkeit gegeben ist, in die Gewebe einzudringen. Unwahrscheinlich ist jedenfalls die Annahme Schumburgs, nach der im Blute eine Spaltung des Gases in Kohlenoxyd und Salzsäure stattfindet. Diese ist sowohl vom rein chemischen Standpunkte aus, als auch auf Grund der bekannt gewordenen Obduktionsbefunde zu verneinen. Für die Demonstration der Zersetzung des Chloroforms im Gaslichte empfiehlt Verf. folgenden Apparat. Von dem oberen Ende eines unten offenen Glaszylinders führt ein doppelt gebogenes Glasrohr bis nahe zum Boden eines Erlenmeyerschen Kolbens, der etwa zur Hälfte mit Silbernitratlösung oder mit Wasser, das durch einige Tropfen Methylorangelösung gefärbt wurde, angefüllt ist. Ein zweites, über der Flüssigkeitsfläche mündendes Rohr ist nach unten gebogen und führt zu einer Wasserstrahlpumpe. Stellt man nun in das untere Ende des Glaszylinders eine brennende Gasflamme und saugt die Gase durch die Flüssigkeit im Erlenmeyer, so findet keine Reaktion statt, bläst man aber ein Gemisch von Chloroformdampf und Luft an der Gasflamme vorbei in den Glaszylinder, so beginnt innerhalb 2 bis 3 Minuten in der Silberlösung eine Ausscheidung von Chlorsilber, die Methylorangelösung wird rot während über der Flüssigkeit weiße Nebel von Phosgen sichtbar werden.

*Die elektrolytische Darstellung von Bromoform,* welche in größerem Maßstabe bisher nicht gelungen zu sein scheint, gelingt nach P. Coughlin[2]) am besten bei einer Anodenstromdichte von 3,8 Ampère auf 1 qdcm und einer Temperatur von 25°. Man elektrolysiert unter diesen Bedingungen eine Lösung aus 75 T. Wasser, 25 T. Kaliumbromid und 8,2 T. Aceton (10 Vol.-Teile) wobei die Reaktion annähernd quantitativ nach folgender Gleichung verläuft: $6Br + (CH_3)_2CO + H_2O = CHBr_3 + CH_3COOH + 3HBr$. Er-

1) Arch. f. exp. Path. u. Anat. 1902, 438.
2) Amer. chem. Journ.; d. Chem. Centralbl. 1902, I, 8.

höhung der Temperatur und Änderung der Mengenverhältnisse beeinflussen die Ausbeute in ungünstiger Weise. Bei Anwendung von Alkohol an Stelle des Acetons wurde nur wenig Bromoform erhalten.

*Darstellung von Jodoform mittelst Acetylens;* von Octave Le Comte[1]). Leitet man in eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Acetylen ein, so erhält man bekanntlich einen weißen Niederschlag, der nach Kutscherow die Konstitution $Cl-Hg-CH=CH-Cl$ besitzt. Läßt man auf diese Verbindung Jod und Natriumhydroxyd einwirken, so entsteht Jodoform. Man verfährt zur Gewinnung von Jodoform auf diesem Wege in folgender Weise: 100 g Quecksilberchlorid löst man in 2 l heißen Wassers und leitet nach dem Erkalten der Lösung gereinigtes Acetylen ein bis zur Sättigung. Der entstandene Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser durch Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachweisbar ist, und im Trockenschranke bei 100° C. oder im Vakuum getrocknet. Das Acetylenchlorquecksilber suspendiert man dann in 50 T. kalten Wassers, fügt 2 Teile Jod hinzu und versetzt die Mischung allmählich und unter Umrühren mit so viel Natronlauge (1:20), als zur Bindung des Jods notwendig ist. Das anfänglich weiße Gemisch färbt sich gelb und zeigt Jodoformgeruch. Man sammelt den Niederschlag auf einen Filter, wäscht zunächst mit 1%iger Natronlauge, um etwa noch vorhandenes freies Jod zu entfernen, dann mit destilliertem Wasser, weiter mit 1% Salzsäure enthaltendem Wasser, um etwa gebildetes Quecksilberoxyd zu entfernen, und schließlich mit destilliertem Wasser, bis im Filtrat durch Silbernitrat kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird. Das so gewonnene Jodoform wird sodann im Vakuum getrocknet und aus 25 Teilen siedenden Alkohols von 96% umkrystallisiert. Die Bildung des Jodoforms ergibt sich aus folgenden Gleichungen: 1. $3J_2+6NaOH=2NaJO+3NaJ+3H_2O$. 2. $Cl-Hg-CH=CH-Cl+3NaJO+H_2O=CHJ_3+HgCl_2+H\cdot CO_2Na+2NaOH$. Beim Zusatz der Natronlauge ist ein Überschuß zu vermeiden, da sonst Quecksilberoxyd entsteht, welches rasch reduziert wird. Die Bildung des Quecksilberoxyduls macht sich durch Schwarzfärbung der Mischung bemerkbar. Man kann auch Jodoform mittels der Acetylenverbindungen des Silbers, des Kupfers u. a. gewinnen, indem man z. B. in analoger Weise den durch Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat erhaltenen Niederschlag mit Jod und Natronlauge (1:100) versetzt usw. Die Reaktion verläuft hier im Sinne der folgenden Gleichung: $CH\equiv C-Ag_2-OH+3NaJO+H_2O=CHJ_3+H\cdot CO_2Na+Ag_2O+2NaOH$. Schüttelt man Acetylen kräftig mit Schwefelsäuremonohydrat, so bildet sich die Verbindung $CH_2=CH-SO_4H$. Bringt man dieselbe mit Jod und Natronlauge (1%ig) im Überschuß zusammen, so entsteht ebenfalls Jodoform: $CH_2=CH-SO_4H$

1) Journ. Pharm. et Chim. 1902, 297.

$+ 3 NaJO = CHJ_3 + Na_2SO_4 + H \cdot CO_2Na + H_2O$. Hieraus ergibt sich, daß das Acetylen — intermediär durch seine Verbindungen — bei der Darstellung von Jodoform Alkohol und Aceton zu ersetzen vermag.

*Das Sterilisieren von Jodoform.* Das Jodoform wird unter Wasser bei vollständigem Luftabschluß und unter Druck im Wasserbade auf 100—115° erhitzt und nach dem Sterilisieren getrocknet. Man benutzt eine das Jodoform aufnehmende Röhre, die an beiden Enden durch Luft- und wasserdurchlässige, aber keimundurchlässige Pfropfen geschlossen ist und beim Sterilisieren an beiden Enden durch Gummischeiben luftdicht abgeschlossen wird. Das Jodoform wird in dem Gefäße durch ein Battistdiaphragma getragen. D. R.-P. 133573. Dr. L. Freund-Wien.

*Knochenkohle als Ersatz für Jodoform.* Nach experimentellen Erfahrungen von A. Fraenkel[1]) kommt dem Jodoform in keiner Weise eine spezische Wirkung auf das wunde Gewebe zu; vor allem sind die mechanischen, die Fremdkörperwirkungen des im Gewebe einheilenden Pulvers von Bedeutung. Das Jodoform ist daher in seinen Wirkungen auf das Gewebe leicht ersetzbar durch jedwedes indifferente, in den Gewebsflüssigkeiten nicht lösliche sterile Pulver. Gut eignet sich Knochenkohle, auch Kieselguhr. Naturgemäß müssen diese Pulver absolut steril sein.

*Eine Monographie über Kakodylsäure und ihre Salze* veröffentlichte G. Siboni[2]).

*Magnesium kakodylicum.* Dieses Salz wird von Berlureaux[3]) wegen seines hohen Kakodylsäuregehaltes sowie seiner leichten Löslichkeit halber gegenüber den Alkalikakodylaten bevorzugt. Es enthält 92% Kakadolysäure, das Natriumsalz nur 70%. Eine syrupartige Lösung des Magnesiumkakodylats enthält 45% Salz, eine 25%ige Lösung kann ohne Schaden subkutan injiziert werwerden, indessen wendet man besser zunächst eine 10%ige Lösung an und steigert die Dosis allmählich, sodaß man schließlich 1 ccm einer 25%igen Lösung unter die Haut einspritzen kann.

*Zur Unterscheidung einiger Arsenpräparate,* und zwar des methylarsinsauren Natriums $AsO(ONa)_2CH_3$ (Arsynal, Arrhenal, Natriumarrhenal) vom kakodylsauren Natrium, findet sich in den Gaz. des hôpitaux folgende Zusammenstellung: (Tab. s. folgende S.) Das methylarsinsaure Salz ist weiß, krystallisiert in Prismen und verwittert an der Luft. Bei 120° getrocknet, schmilzt es nicht unter 300°, bei welcher Temperatur es sich zersetzt, ohne daß sich irgendwie ein Knoblauchgeruch bemerkbar macht, während metallisches Arsen frei wird. Aus wässeriger Lösung krystallisiert und nicht getrockuet, schmilzt es bei 130—140°. Das methylarsinsaure Salz ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff etc. Die Lösungen können ohne Bedenken im Autoklaven sterilisiert werden[4]).

---

1) Deutsche Medic. Woch. 1902, 387. 2) Boll. Chim. Farm. 1902, 1—3.
3) L'Union pharm 1902, S. 11. 4) Pharm. Zentralb. 1902, 266

| Reagentien | Methylarsinsaures Natrium | Kakodylsaures Natrium |
|---|---|---|
| Lackmus | färbt rotes Papier blau | neutral |
| Silbernitrat | weißer Niederschlag | kein Niederschlag |
| Kupfersulfat | grüner „ | „ „ |
| Neutrales Bleiacetat | weißer „ | „ „ |
| Bleisubacetat | „ „ | „ „ |
| Quecksilberchlorid | roter „ | „ „ |
| Quecksilbernitrat | weißer „ | weißer „ |
| Calciumchlorid | kalt kein, beim Erwärmen weißer Niederschlag | keine Reaktion |
| Kobaltnitrat | violetter Niederschlag | kein Niederschlag |
| Nickelsulfat | grüner „ | „ „ |
| Mangansulfat | fleischfarbener „ | „ „ |
| Schwefelsaures Eisenammoniak | grüner „ | „ „ |

*Volumetrische Gehaltsbestimmung von Arrhenal;* von Elie Fallières[1]). Das Arrhenal ist nach der Formel $AsO(ONa)_2CH_3$ zusammengesetzt und enthält in reinem, krystallisiertem Zustande 6 Moleküle Krystallwasser, welche es bei einer Temperatur von 120—130° vollständig abgibt. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Das Molekulargewicht des krystallisierten Salzes beträgt 292; das Salz enthält 37% Wasser und 25,68% Arsen. Zur Feststellung der Reinheit prüft man das Präparat auf Chloride, Sulfate, Arsenite, Arsenate, Phosphate, Karbonate und Jodide. Die Gehaltsbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Man löst genau 0,2 g des krystallisierten Salzes in 10 ccm Wasser, fügt 40 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung hinzu und filtriert nach dem Umschütteln rasch ab. Hierauf stellt man fest, wie viel Kubikzentimeter des Filtrats zur Umsetzung von 10 ccm $^n/_{10}$-Natriumchloridlösung (mit 30 ccm Wasser verdünnt und etwas Kaliumchromatlösung versetzt) erforderlich sind, und berechnet, wie viel der $^n/_{10}$-Silberlösung zur Umsetzung von 0,2 g Arrhenal in die Verbindung $AsO(OAg)_2CH_3$ verbraucht wurden. 10 ccm $^n/_{10}$-Natriumchloridlösung entsprechen 0,17 g Silbernitrat. In 40 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung sind 0,68 g Silbernitrat enthalten. Durch Subtraktion der noch in der Lösung verbliebenen Silbernitratmenge von 0,68 erhält man die für 0,2 g verbrauchte Menge Silbernitrat. Zur Umrechnung auf Prozente $AsO(ONa)_2CH_3$ bedient man sich der Formel $\frac{292 \times N \times 5 \times 100}{340}$ in welcher 292 = das Molekulargewicht der Verbindung $AsO(ONa)_2CH_3$, N = die verbrauchte Menge Silbernitrat, 340 = das doppelte Molekulargewicht von Silbernitrat bedeutet. — Der Verf. fand bei seinen Untersuchungen stets übereinstimmende Resultate.

*Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung des Dinatriummethylarsinats oder Arrhenals;* von A. Astruc[2]). Verf. fand, daß sich eine volumetrische Bestimmung des Dinatriummethylarsi-

1) Journ. Pharm. Chim. 1902, 466. 2) Compt. rend. 134, 660—61.

nats oder Arrhenals $AsO(CH_3)(ONa)_2 . 5H_2O$ auf der Tatsache aufbauen läßt, daß 1 Mol. dieser Verbindung in Gegenwart von Lackmus, Lackmusorcin und vor allem in Gegenwart von Rosolsäure 1 Mol. einer einbasischen Säure zur Neutralisation verbraucht: $AsO(CH_3)(ONa)_2 + RH = NaR + AsO(CH_3)(ONa)(OH)$.

*Zusammensetzung und volumetrische Bestimmung des Natriummethylarsinats;* von Adrian und Trillat[1]). Das Natriummethylarsinat (Arrhenal) besitzt nach den Untersuchungen der Verf. die Zusammensetzung $CH_3AsO(NaO)_2 + 6H_2O$. Die volumetrische Bestimmung dieses Körpers ist auf acidimetrischem Wege in Gegenwart von Rosolsäure oder Lackmus nicht möglich, sie gelingt aber, wenn man die Lösung des Arrhenals durch einen Überschuß titrierter $AgNO_3$-Lösung ausfällt, und diesen Überschuß nach 12stündigem Stehen und erfolgter Filtration durch Rhodanammonium zurücktitriert. Hierbei ist die Anbringung einer Korrektion für die übrigens geringe Löslichkeit des Silbermethylarsinats in Wasser — 50 ccm einer bei 15° gesättigten Lösung enthalten 0,0051 Ag — nötig.

*Über die Eigenschaften des Tieröles* machte Levites[2]) folgende Angaben: Das spezifische Gewicht ist 0,96 bis 0,98, die Hauptmenge destilliert bei einer Temperatur über 180° C. Die Hauptbestandteile des Öles sind die Nitrile der Palmitinsäure (30%, Siedepunkt 251° und der Stearinsäure (10 bis 15%, Siedepunkt 271° C.). Die Anwendung des Tieröles ist eine sehr geringe. Außer in der Medizin wird es hauptsächlich zum Denaturieren von Branntwein benutzt. Da das dazu benutzte Öl beim Destillieren bis 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber mindestens 50 Vol.-% Destillat liefern soll, und das ursprünglich gewonnene Tieröl diese Bedingung nicht erfüllt, so muß es einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, wobei die von 200 bis 250° C. siedenden Anteile abgeschieden werden. Aus Knochen erhält man ebenso gut zur Denaturierung geeignetes Öl, als aus Lederabfällen, Klauen und Horn; bei letzterem Materiale ist aber die Ausbeute größer.

*Calcium sulfoichthyolicum* stellt man nach A. Hegland[3]) auf folgende Weise selbst dar: Man löst 100 g Ammon. sulfoichthyolic. in 100 g Wasser und mischt die so erhaltene Flüssigkeit unter stetem Umrühren mit einer Lösung von 20 g Calciumchlorid in 200 g Kalkwasser. Darauf läßt man einige Stunden absetzen, dekantiert und wäscht den Niederschlag zwei Mal gut mit destilliertem Wasser aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade erhält man so eine schokoladebraune, leicht zerreibliche Masse. Um derselben den unangenehmen Ichthyolgeruch und -Geschmack zu nehmen, schüttelt man sie einige Male mit Petroleumäther aus und trocknet von Neuem. Man erhält so etwa 25% des in Arbeit genommenen Ichthyols als Calciumverbindung. Letztere läßt

1) Compt. rend. 134, 1231—32. 2) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 336.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 211.

sich nach Zufügung von 20—25% Kakaomasse leicht zu Tabletten verarbeiten.

## b. Einsäuerige Alkohole, Äther und Substitute derselben.

*Darstellung von absolutem Alkohol.* In der Londoner Chemical Society beschrieb S. Young[1]) ein Verfahren zur Darstellung von absolutem Alkohol, welches darauf beruht, daß beim Destillieren eines Gemisches aus Alkohol, Benzol und Wasser verschiedene ganz bestimmte Fraktionen sich trennen. Es entsteht: 1. eine ternäre Mischung von Alkohol, Benzol und Wasser von einem konstanten Siedepunkt 64,85°, 2. eine von den drei möglichen Mischungen von konstantem Siedepunkt: a. Alkoholbenzol Sdp. 68,25°, b. Benzolwasser Sdp. 69,25°, c. Alkoholwasser Sdp. 78,15° und 3. eine der 3 reinen Substanzen: Alkohol Sdp. 78,3°, Benzol Sdp. 80,2°, Wasser Sdp. 100°. Wenn z. B ein Gemisch aus gleichen Teilen 93%igem Alkohol und Benzol destilliert wird, so sind die Fraktionen: 1. das ternäre Gemisch, welches theoretisch alles Wasser enthält; 2. das binäre Alkoholbenzolgemisch; 3. reiner Alkohol. Reines Benzol und verdünnter Alkohol lassen sich aus dem ternären und binären Gemisch leicht wiedergewinnen. Das Wasser kann auf diese Weise vollkommen eliminiert werden, es scheint aber eine Spur Benzol im Alkohol zurückzubleiben. Diese Spur Benzol kann durch Destillation des entwässerten Alkohols mit n-Hexan vollkommen entfernt werden.

*Darstellung von Hartspiritus.* Möglichst reines (von ölsaurem Natrium freies) stearinsaures Natrium wird in möglichst hochprozentigem Spiritus gelöst. Dabei kann die Bildung des stearinsaueren Natriums und seine Lösung in Spiritus in einem einzigen Arbeitsgange vorgenommen werden. Beispielsweise wird zu 100 Teilen 96—98%igem Alkohol, der auf etwa 60° erwärmt ist, 1 Teil Stearinsäure zugegeben und dann unter Umrühren etwa 1/3 Teil 30%iger Natronlauge zugesetzt, bis der Spiritus bei Zusatz von Phenolphthaleïn rot gefärbt wird. D. R.-P. 134165. Dr. R. Hirsch, Berlin.

*Darstellung von Hartspiritus.* Man trägt eine Lösung von Celluloseacetat, am besten Cellulosetriacetat, in einem Überschuß von Alkohol ein. Z. B. werden 100 g Cellulosetriacetat, in 500 g Eisessig gelöst, unter starkem Strahle in 2 Liter Brennspiritus eingetragen. Es bilden sich dicke walzenartige Gebilde von knorpelartiger Beschaffenheit, die, von überschüssigem Alkohol und Eisessig durch Abpressen befreit, an der Luft kurz getrocknet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Der Spiritusgehalt derartiger Präparate beträgt 80—90% ihres Gewichtes. Sie schmelzen beim Anzünden nicht, sondern verbrennen langsam und gleichmäßig. D. R.-P. 134721. Farbenfabriken von Friedr. Bayer u. Co. Elberfeld.

---

1) Pharm. Journ. 1902, No. 1663; d. Pharm. Ztg. 1902, 446.

*Das Vorkommen des normalen Butylalkohols in Fuselölen* ist nach den Untersuchungen von Emmerling[1]) ein seltenes. Die Fuselöle des Handels ergeben bei der Untersuchung recht abweichende Resultate. Die Hauptmenge ist überall Amylalkohol, die Menge der übrigen Alkohole wechselt ganz bedeutend. Isobutylalkohol ist stets mehr oder reichlich vertreten, während n-Butylalkohol nur in dem Kornfuselöl einer westfälischen Kornbranntweinbrennerei in kleinen Mengen gefunden wurde. Es gelang, durch mehrfache Fraktionierung, Überführung der Fraktion von 114 bis 118° C. in das Jodür und von da über das Acetat in den Alkohol, aus 10 kg Fuselöl, 2,5 g reinen n-Butylalkohol zu isolieren, dessen Siedepunkt bei 116° C. lag und der bei der Oxydation n-Buttersäure lieferte. Zur praktischen Gewinnung des Alkohols eignet sich also das Kornfuselöl nicht, sondern die butylalkoholische Gärung des Glyzerins (mittels Kuhexkrementen) bleibt die bequemste Methode.

*Studien über den Gärungs-Amylalkohol;* von G. Bémont[2]). Verf. isolierte bei der fraktionierten Destillation von 32 kg Fuselöl (Nachlauf der Alkoholdestillation) eine beträchtliche Menge von Amylalkohol vom Siedepunkt 131°; derselbe muß, da er bei der Oxydation eine aktive Valeriansäure vom Siedepunkt 175°, die Methyläthylessigsäure, liefert, der Methyläthylalkohol sein.

W. Marckwald[3]) hat in dem Melassefuselöl eine höchst ergibige Quelle für die Beschaffung des *aktiven Amylalkohols* aufgefunden. Während der Amylalkohol aus Kartoffel- und Getreide-Sprit nur 13,5 bis 22% an aktivem Alkohol enthielt, schwankte bei dem aus Melassesprit erhaltenen der Gehalt an aktivem Amylalkohol zwischen 48 und 58%. Marckwald fand weiterhin, daß die isomorph krystallisierenden Baryumamylsulfate aus Isoamylalkohol und aktivem Amylalkohol eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, und daß bei richtig geleitetem Krystallisationsverfahren die Trennung dieser Salze vollständig und verhältnismäßig leicht gelingt. Von dem reinen isoamylschwefelsauren Baryum $(C_5H_{11}O \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ lösten sich bei 20,5° 12,15 Teile in 100 Teilen Wasser. Von dem reinen aktiven Baryumamylsulfat lösten sich bei 20,5° 26,10 Teile in 100 Teilen Wasser. Der aus dem aktiven Amylsulfat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Alkohol erwies sich völlig identisch mit dem von Marckwald und Mc. Kenzie beschriebenen d-2-Methylbutanol-1; das Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = -5,82°$. Die beiden Amylalkohole, deren Derivate noch fast völlig unbekannt sind, sind durch die Auffindung diesser neuen Quelle zu leicht zugänglichen Verbindungen geworden.

*Darstellung von Äther.* Amer. Pat. No. 711565 von J. W. Harris in Ashbourne, Pa. Die Herstellung von Äther direkt aus Acetylen läßt sich in der Weise ausführen, daß durch elektro-

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 75. 2) Compt. rend. 133. 1222—24.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 1595; d. Pharm. Ztg. 1902, 598.

lytisch erzeugten Wasserstoff aus dem Acethylen Äthylen gebildet wird. Das Äthylen wird mit Schwefelsäure zusammengebracht, wodurch bei der erforderlichen Temperatur Äthylschwefelsäure entsteht. Diese zersetzt man, indem man sie zunächst mit Wasser zusammenbringt, zu Äther [1]).

*Über die Darstellung und Aufbewahrung von Äther pro Narcosi;* von R. Stollé [2]). Das Verfahren, Äther mittelst metallischen Natriums von Wasser und Alkohol zu befreien, ist dem Chemiker seit langem geläufig. Weniger bekannt scheint zu sein, daß sich in derselben Weise leicht Äther so vollständig reinigen läßt, daß er alle an Äther pro Narcosi gestellten Anforderungen erfüllt, und daß andererseits die einfachste Art, diesen Äther aufzubewahren, die Aufbewahrung über metallischem Natrium sein dürfte. Wasser und Alkohol werden unter Wasserstoffentwickelung in Natriumhydroxyd bezw. Natriumäthylat übergeführt, die in absolutem Äther unlöslich sind. Etwaige freie Säure wird durch Natrium gleichfalls zersetzt bezw. durch Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat neutralisiert, wohl stets vorhandener Vinylalkohol bezw. Acetaldehyd durch den naszierenden Wasserstoff reduziert oder durch Natriumhydroxyd verharzt und ebenso wird etwa vorhandenes Äthylhyperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Man läßt gewöhnlichen Äther 2—3 Tage über von der Kruste befreitem und in Scheiben geschnittenem Natrium (10 g pro Liter) stehen, wobei man der Wasserstoffentwickelung wegen die Flasche mit einem Chlorcalciumrohr oder einem sonst geeigneten Verschlusse versieht, und gießt den so gereinigten Äther am besten durch ein Filter ab. Derselbe genügt, wie Thomae feststellte, allen Anforderungen des Äther pro Narcosi D. A.-B. IV. Zur Aufbewahrung bringt man den Äther in eine Flasche mit etwas frischem Natrium.

Das von Stollé angegebene Verfahren ist nach Déer [3]) nicht ohne weiteres anwendbar, da käuflicher Äther sich nur dann durch metallisches Natrium in ein genügend reines Präparat überführen läßt, wenn man eine Rektifikation damit verbindet. Die Aufbewahrung über metallischem Natrium ist aber nach Déer zweckmäßiger, als die Vorschift des Arzneibuches, welches die Aufbewahrung in 150 cc-Flaschen mit Glasstopfen verlangt.

*Die Bestimmung des Alkohols im Äthyläther* kann nach Freyer [4]) nach der maßanalytischen Methode von Adam, die auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf Alkohol basiert, vorgenommen werden. Zunächst muß man durch einen Vorversuch die in dem Äther enthaltene Menge von Alkohol und Wasser annähernd bestimmen durch Ausschütteln mit dem gleichen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung in einem graduierten Zylinder. Die dabei erhaltene Differenz kann entweder nur Alkohol oder nur Wasser oder ein Gemisch von beiden sein. Da nun 5 g Acetylchlorid, die nach Adam zu einer Bestimmung gewonnen werden, 2,95 g Alkohol oder

1) Pharm. Ztg. 1902, 876.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, 281.
3) Apoth.-Ztg. 1902, 801.
4) Chem. Ztg. 1901, Rep. 308.

1,15 g Wasser entsprechen, so darf man, um richtige Resultate zu erhalten, nur so viel Äther zur Bestimmung nehmen, daß die Menge des darin enthaltenen Alkohols und Wassers nicht mehr als 1 g beträgt. Zu dem Zwecke wägt man in einem 100 ccm-Maßkölbchen die vierfache Äthermenge ab, füllt mit wasser- und alkoholfreiem Äther zur Marke auf und benutzt für den Versuch 25 ccm. Die Titerstellung nimmt man mit 25 ccm des verwendeten reinen Äthers vor. Unter Umständen kann man den Versuch mit einer etwas größeren Äthermenge wiederholen, indem man unter Berücksichtigung der gefundenen Alkoholmenge diejenige Menge von Alkohol und Wasser berechnet, die 5 g Acetylchlorid entspricht, da 1 g Alkohol 1,7 g Acetylchlorid und 1 g Wasser 4,33 g Acetylchlorid gebrauchen.

*Zur Prüfung des offizinellen Äthers auf Methyläther* empfiehlt N. Schoorl[1]) folgendes Verfahren: 50 ccm Äther werden unter Abkühlung in 1/4 Liter rauchender Schwefelsäure gelöst (man gibt ihn am besten durch einen Rückflußkühler portionsweise zu der Säure). Darauf erwärmt man 8 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade, läßt erkalten und gießt das Ganze in 2 1/2 Liter Wasser. Diese Mischung wird 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei der gebildete Schwefelsäureäthylester sich spaltet. Destilliert man dann 1/2 Liter ab, so enthält das Destillat fast den gesamten Alkohol und kann nun durch Fraktionierung geteilt werden. Was zwischen 95 und 100° übergeht, enthält den größten Teil des Alkohols. Diese Fraktion wird mit Kaliumkarbonat gesättigt, der so abgeschiedene Alkohol mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und weiter rektifiziert. War viel Methylalkohol vorhanden, so ist dies zwar an den Schwankungen des Siedepunktes schon zu erkennen, mit Sicherheit aber nicht festzustellen. Es wurden deshalb mit Hülfe von Jod und Phosphor die Alkyljodide dargestellt und diese dann durch Oxydation der Basen charakterisiert, welche bei Kuppelung der Jodide an Anilin entstehen. Das methylierte Produkt gibt dabei einen blauen, auf Wolle leicht zu fixierenden Farbstoff, das reine Äthylpräparat gibt keine Färbung.

*Über Ätherexplosionen,* die bei dem Trocknen der Fettextrakte aus roher Baumwolle sich ereigneten, berichtete Neander[2]). Zwei Kölbchen explodierten im Trockenschranke bei einer Temperatur von ungefähr 94° C. unter Entwickelung eines widerlich riechenden, beißenden Rauches. Das Trocknen wurde nun auf dem Dampfbade vorgenommen und ein kräftiger Luftstrom über das Kölbchen hinweggesogen. Es erfolgten, wenn auch stark abgeschwächt, Explosionen unter Entwickelung von weißen, stechend riechenden Dämpfen. Zu den Versuchen war ein Äther angewendet worden, der in geringer Menge (etwa 2—3 l) im Ballon vierzehn Monate lang unbenutzt gestanden hatte. Bei genauerer Prüfung konnten darin Wasserstoffperoxyd mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure,

1) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 27; d. Pharm. Ztg. 1902, 608.
2) Chem.-Ztg. 1902, 336.

Spuren von Alkohol mit der Jodoformreaktion, Spuren von Vinylalkohol mit Quecksilberchlorid und Pottasche, Aldehyd mit Nessler's Reagens und eine mit Kaliumjodid sofort Jod abscheidende Substanz, etwa Ozon oder Äthylperoxyd, nachgewiesen werden. Sowohl der explosive Äther, wie ein anderer, dieselben Verunreinigungen enthaltender, nicht explodierender Äther bewirkten auf Zusatz von alkoholischer Kaliumjodidlösung sofort eine Jodausscheidung, die nach einstündigem Stehen beendet war. Versetzte man die Kaliumjodidlösung mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure, so erhielt man nach dem Hinzufügen der Äther eine viel stärkere, ebenfalls nach einer Stunde beendete Jodausscheidung. Die Menge des Jodes wurde mit Natriumthiosulfat bestimmt. Der nach dem Ansäuern erhaltene aktive Sauerstoff ist auf Rechnung des Wasserstoffperoxydes zu setzen, der die sofortige Jodabscheidung bewirkende nur auf Ozon oder Äthylperoxyd, da der Gehalt des Äthers an freier Säure nicht hinreichte, um ihn frei zu machen. Ozon konnte aber nicht nachgewiesen werden, sodaß das Vorhandensein von Äthylperoxyd wahrscheinlich ist. Die Explosivität des Äthers scheint also durch den Gehalt an aktivem Sauerstoff bedingt zu sein, und zwar bei einem Gehalte von 0,26 % (an gesamtem, aktivem Sauerstoff unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Äthers) nur in Gegenwart von anderen organischen Substanzen (Fett u. s. w.), da beim Verdampfen des Äthers ohne Fett keine Explosion eintrat. Das Fett nimmt dabei eine dunklere Farbe an. Durch Mischen der beiden Äther wurde die Grenze für den zulässigen Gehalt an aktivem Sauerstoff zu 0,14 % bestimmt, da in dem Gemische eine Explosion nicht eintrat, wohl aber die Entwickelung der charakteristisch stechend riechenden Dämpfe. Dabei ist dann eine annähernde Gewichtskonstanz nicht zu erreichen.

W. Kleemann[1]) beobachtete ebenfalls Explosionen bei der Fettbestimmung in Wolle. Derselbe glaubt, daß die Ursache der Explosionen möglicherweise die ist, daß die betreffende Wolle von solchen Schafen herrührt, die vorher mit Quecksilbersalbe behandelt sind (gegen Räude), wodurch möglicherweise explosive Quecksilberverbindungen entstanden sein können.

*Über spezifische Gewichte von Chloroformäthermischungen;* von J. Katz[2]). Bei den Alkaloidbestimmungen nach der Vorschrift des D. A.-B. wie auch des D. H. A.-B. werden nicht unbeträchtliche Mengen von Chloroformäther gebraucht, und es tritt daher an den Apotheker sehr bald die Frage heran, ob und auf welche Weise er diesen benutzten Chloroformäther wieder nutzbar machen kann. Vielfach wird man ihn schon durch Abdestillieren über einige Krystalle Weinsäure (wobei einige Tropfen Wasser nicht fehlen dürfen!) und nachträgliches Trocknen mit Chlorcalcium, Gips oder Natriumsulfat genügend reinigen können, um ihn für die Zwecke der Alkaloidbestimmungen wieder brauchbar zu machen.

1) Chem.-Ztg. 1902, 385. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 514.

Enthält der Chloroformäther noch Alkohol, so muß man zum Entwässern Chlorcalcium nehmen und wird ihn zweckmäßig noch ein zweites Mal über etwas Chlorcalcium destillieren. Bei diesen Operationen ist es jedoch nicht zu vermeiden, daß in dem wiedergewonnenen Destillat das Verhältnis von Chloroform zum Äther nicht mehr dasselbe ist, wie in der ursprünglichen Flüssigkeit, und da das Arzneibuch außerdem verschiedene Mischungen von Chloroformäther für die Bestimmungen der einzelnen Alkaloide vorschreibt, so kann es manchmal wünschenswert erscheinen, eine Mischung, welche von irgend einer Analyse übrig geblieben ist, in eine solche von anderem Prozentgehalt überzuführen. Hierzu ist es natürlich nötig, daß man die Zusammensetzung des vorliegenden Gemisches kennt, damit man durch Zusatz von Chloroform resp. von Äther den Chloroformäther auf den richtigen Gehalt bringen kann. Da ein Versuch, die spezifischen Gewichte einfach durch Rechnung unter Zugrundelegung der betreffenden Mischungsverhältnisse zu finden, zeigte, daß die spezifischen Gewichte der Chloroformäthermischungen sich nicht durch eine gerade Linie darstellen lassen, wurden für die Gemische von Chloroform und Äther von 5 zu 5 % die spezifischen Gewichte bestimmt und in eine Tabelle geordnet, mit Hülfe deren es möglich ist, annähernd auch die dazwischen liegenden Werte zu bestimmen. Für die Mischungen von 25 Teilen Chloroform und 75 Teilen Äther bis zu denjenigen von 50 Teilen Chloroform und 50 Teilen Äther sind die spezifischen Gewichte jedoch direkt in Intervallen von 1 % bestimmt, da die zu Alkaloidbestimmungen benutzten Mischungen alle zwischen diesen Verhältnissen von 1 : 3 bis 1 : 1 liegen. Der zur Herstellung der Chloroformäthermischungen verwandte Äther entsprach ebenso wie das damit vermischte Chloroform den Anforderungen des D. A.-B. Das spezifische Gewicht des ersteren betrug 0,7204, das des letzteren 1,4867, der Äther war also nahezu absolut, während das Chloroform nach Vorschrift des D. A.-B. 1 % Alkohol enthielt. Es ist dies bei Benutzung der Tabellen für andere als die hier angeführten Zwecke zu berücksichtigen, da völlig wasser- und alkoholfreier Chloroformäther natürlich ein etwas abweichendes spezifisches Gewicht zeigen wird. In den folgenden beiden Tafeln sind die bei 15° gefundenen spezifischen Gewichte angegeben:

Spezifisches Gewicht der Chloroformäthermischnngen von 0—100 % Chloroformgehalt.

| % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° | % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° | % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | — | 0,720 | 65 | 35 | 0,869 | 30 | 70 | 1,141 |
| 95 | 5 | 0,741 | 60 | 40 | 0,918 | 25 | 75 | 1,188 |
| 90 | 10 | 0,763 | 55 | 45 | 0,949 | 20 | 80 | 1,238 |
| 85 | 15 | 0,786 | 50 | 50 | 0,983 | 15 | 85 | 1,291 |
| 80 | 20 | 0,809 | 45 | 55 | 1,019 | 10 | 90 | 1,350 |
| 75 | 25 | 0,834 | 40 | 60 | 1,056 | 5 | 95 | 1,415 |
| 70 | 30 | 0,860 | 35 | 65 | 1,097 | — | 100 | 1,487 |

**Spezifisches Gewicht der Chloroformäthermischungen von 25—50 % Chloroformgehalt.**

| % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° | % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° | % Äther | % Chloroform | Spez. Gew. bei 15° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75 | 25 | 0,834 | 66 | 34 | 0,883 | 57 | 43 | 0,936 |
| 74 | 26 | 0,839 | 65 | 35 | 0,889 | 56 | 44 | 0,943 |
| 73 | 27 | 0,844 | 64 | 36 | 0,895 | 55 | 45 | 0,949 |
| 72 | 28 | 0,850 | 63 | 37 | 0,900 | 54 | 46 | 0,956 |
| 71 | 29 | 0,855 | 62 | 38 | 0,906 | 53 | 47 | 0,963 |
| 70 | 30 | 0,860 | 61 | 39 | 0,912 | 52 | 48 | 0,970 |
| 69 | 31 | 0,866 | 60 | 40 | 0,918 | 51 | 49 | 0,977 |
| 68 | 32 | 0,872 | 59 | 41 | 0,924 | 50 | 50 | 0,983 |
| 67 | 33 | 0,878 | 58 | 42 | 0,930 | | | |

Will man ein Chloroformäthergemisch auf irgend einen anderen Gehalt bringen, so liest man in der Tabelle den zu dem gefundenen spezifischen Gewicht gehörigen Chloroformgehalt ab und berechnet sich, wenn eine Mischung mit höherem Chloroformgehalt bereitet werden soll, mit Hülfe der Formel I:

$$\text{I } x = \frac{ab - ac}{c - 100} \qquad \text{II } x = \frac{bb - ac}{c}$$

die zuzusetzende Menge Cloroform. Soll jedoch eine Mischung mit niederem Chloroformgehalt hergestellt werden, so findet man nach der Formel II die zuzusetzende Menge Äther. In diesen Formeln ist für a das Gewicht des vorhandenen Chloroformäthers, für b der Chloroformgehalt des vorhandenen und für c der Chloroformgehalt des herzustellenden Chloroformäthers einzusetzen. Das Resultat x gibt in der ersten Formel die zuzusetzende Menge Chloroform, in der zweiten Formel die zuzusetzende Menge Äther an.

*Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther.* D. R.-P. No. 135310 von Dr. E. Wedekind in Tübingen. Man läßt mit Chlorwasserstoff gesättigten Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol auf Trioxymethylen, event. bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, einwirken: $C_3H_6O_3 + 3\,HCl + 3\,R.OH = 3\,R.O.CH_2Cl + 3\,H_2O$. (Hier ist $R = CH_3$, $C_2H_5$ oder $C_3H_7$.) Das Verfahren ist besonders geeignet zur Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther, die unter 100° oder nur wenig über 100° sieden, da die Abwesenheit von Wasser in den Ausgangsmaterialien nicht nur einen wesentlich schnelleren Reaktionsverlauf bedingt, als bei dem bisher üblichen Verfahren, sondern auch verhindert, daß schon gebildeter Chloräther wieder rückwärts gespalten wird. Beispielsweise werden 320 g Methylalkohol unter guter Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf in einer großen Reibschale mit 300 g Trioxymethylen portionsweise angerieben. Dieses Gemenge wird dann in einen Kolben zurückgespült und einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Darauf wird am absteigenden Kühler langsam erwärmt, wobei das noch vorhandene Trioxymethylen allmählich verschwindet. Das stark rauchende Destillat wird unter Abschluß von Luft und Feuchtigkeit aufgefangen

und mehrmals rektifiziert. Die Darstellung der homologen Chlormethyläther aus Äthyl- und Propylalkohol erfolgt sinngemäß; nur empfiehlt es sich, die Reaktion durch Zugabe von etwas Chlorzink zu erleichtern [1]).

*Die Eigenschaften und Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther;* von E. Wedekind [2]).

*Giftigkeit des Dimethylsulfates;* von S. Weber [3]). Zur Untersuchung veranlaßten zwei tötlich verlaufene Vergiftungsfälle. Das in der chemischen Industrie mehrfach gebrauchte Dimethylsulfat oder Schwefelsäuredimethylester $SO_4(CH_3)_2$ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 1,33 spez. Gew., welche bei 188° unzersetzt siedet. Es hat einen schwach esterartigen Geruch und stößt schon beim leichten Erwärmen auf etwa 50° graue Nebel aus, welche bei Wasserbadtemperatur sehr bedeutend werden und aus dem unzersetzten Körper bestehen. Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Wirkungen des Dimethylsulfates hängen von dem ganzen Molekül der Verbindung und nicht von den abgespaltenen Komponenten, Schwefelsäure und Methylalkohol, ab. 2. Die heftig ätzende Wirkung an allen Applikationsstellen mit Einschluß der Lungen beim Einatmen der Dämpfe ist dem Dimethylsulfat eigentümlich und bildet bei der Hantierung mit demselben die gefährlichste Seite der Giftigkeit dieses Esters. 3. Die Vorsichtsmaßregeln bei der Anwendung des Dimethylsulfates müssen darin bestehen, daß jede Berührung größerer Hautflächen mit demselben und jedes Einatmen der Dämpfe sorgfältig vermieden wird. — Gegenmittel gegen die Wirkung des Dimethylsulfates kommen nicht in Betracht.

### c. Dreisäuerige Alkohole.

*Zur Bestimmung des Glyzerins* empfehlen Zeisel und Fanto [4]) die Überführung desselben durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid, das in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen wird, wo es sich zu Jodsilber umsetzt, das entweder gewichts- oder maßanalytisch bestimmt werden kann. Der dazu verwendete Apparat ist eine Modifikation des Zeisel'schen Methoxylapparates. Ein Kochkölbchen von 40 ccm Inhalt, mit seitlichem Rohre, trägt einen aufrecht stehenden mit 60° C. warmem Wasser beschickten Kühler, aus dem das Destillat durch ein kleines, ebenfalls auf 60° C. angewärmtes, mit Kaliumarsenitlösung oder einer Aufschlämmung von rotem Phosphor in Wasser gefülltes Wandfläschchen in zwei als Vorlage dienende Erlenmeyersche Kolben geht, die mit 45 und 5 ccm Silberlösung beschickt werden. Das Kochkölbchen taucht in ein Glyzerinbad, das so erwärmt wird, daß die Jodwasserstoffsäure während der Dauer des Versuches schwach

1) Pharm. Ztg. 1902, 888. 2) Ebenda 1902, 836.
3) Arch. f. Pathol. u. Pharmakol. 1901, 47, 113.
4) Chem. Ztg. 1902, Rep. 173.

siedet. Durch das seitliche Rohr des Kölbchens wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, der mit Natriumkarbonatlösung gewaschen wird. Die Substanzmenge ist so zu wählen, daß nicht mehr als 0,4 g Jodsilber entstehen. Bei wasserfreien Substanzen wird Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gewicht, sonst solche von 1,9 spez. Gewichte verwendet. In der Vorlage entsteht ein krystallinischer Niederschlag einer Verbindung von Jodsilber mit Silbernitrat, der sich allmählich absetzt, sodaß sich die Flüssigkeit klärt. Dann gibt man sie samt Niederschlag in ein 600 ccm fassendes Becherglas, setzt 450 ccm Wasser und 10—15 Tropfen verdünnte Salpetersäure zu, erhitzt auf dem Wasserbade und verarbeitet die Flüssigkeit nach dem Erkalten weiter.

*Zur Bestimmung des Glyzerins* in wässriger Mischung oder in unreinen Lösungen u. dergl. läßt A. Chaumeil[1]) dasselbe indirekt bestimmen, indem er sich auf die Beobachtung stützt, daß Glyzerin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durch Jodsäure vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydiert wird: $5 C_3H_8O_3 + 7 J_2O_5 = 15 CO_2 + 20 H_2O + 14 J$. Es wird hierbei Jod abgeschieden, welches nach Überdestillieren in Jodkaliumlösung wie üblich mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung bestimmt werden kann. Nach obiger Gleichung entsprechen 1778 T. Jod = 460 T. Glyzerin. 1 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung entspricht demnach 0,00328 g Glyzerin. Zur Ausführung der Bestimmung werden ca. 10 g Glyzerin mit Wasser zum Liter gelöst. 10 ccm dieser Lösung bringt man in einen für jodometrische Bestimmungen geeigneten Destillationsapparat, fügt 25 ccm einer 20 %igen Jodsäurelösung, 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, einige Stückchen Marmor hinzu und destilliert das ausgeschiedene Jod in die 20 %ige Jodkaliumlösung enthaltende Vorlage. Der Inhalt des Destillationskölbchens entfärbt sich bald. Nach einigem Erkalten fügt man von Neuem 25 ccm Wasser hinzu und destilliert wieder. Diesen Zusatz von Wasser mit darauffolgender Destillation wiederholt man noch zweimal. Der Wasserzusatz bewirkt eine Verseifung der gebildeten Schwefelsäureester des Glyzerins; das zurückgebildete Glyzerin tritt dann wieder mit der Jodsäure in Reaktion. Das übergetriebene Jod in der Vorlage wird dann mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat titriert.

*Die Bestimmung des reinen Glyzerins im käuflichen Glyzerin* nach einem von Deiss[2]) ausgearbeiteten Verfahren beruht auf der Absorption von Wasser durch ein konstantes Gewicht eines Gemisches aus Glyzerin und Phenol, welche Absorption im direkten Verhältnis zum Konzentrationsgrade des verwendeten Glyzerins steht. Man mischt in einem Kolben von ca. 100 ccm Inhalt 10 g des zu prüfenden Glyzerins mit 6 g vorher geschmolzenen, krystallisierten reinen Phenols und läßt danach erkalten. Man füllt hierauf eine Bürette mit engem Durchmesser mit der Probeflüssigkeit (50 g krystallisiertes reines Phenol, 1000 g destilliertes Wasser,

---

1) Bull. de la Soc. Chim. Paris; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1902.
2) Chem.-Ztg. 1902, 452; d. Pharm. Ztg. 1902, 447.

durch Schütteln in Lösung gebracht) und läßt die Flüssigkeit aus der Bürette in den Kolben vorsichtig einlaufen, bis eine weiße, milchige Trübung entsteht, die durch Schütteln verschwindet. Von diesem Augenblick an gibt man die Probeflüssigkeit tropfenweise unter jedesmaligem Schütteln zu, bis die Trübung deutlich bestehen bleibt. Es genügen zwei Tropfen im Überschuß, um dieses Resultat zu erhalten. Arbeitet man mit 100 %igem reinem wasserfreien Glyzerin, so muß man 28,15 ccm Versuchsflüssigkeit gebrauchen. Wiederholt man diesen Versuch mit Glyzerinen von bekanntem Titer, so konstatiert man, daß die Anzahl Teilstriche der Bürette mit dem Titer des Glyzerins abnimmt, und daß eine Abnahme von 1 % in diesem Titer einer Abnahme von 0,39 der Versuchsflüssigkeit entspricht; mit anderen Worten, ein Glyzerin von 99 % erfordert nicht mehr als 27,76 ccm Versuchsflüssigkeit u. s. w. Die Zahl 0,39 ist unabänderlich und wurde als Mittel aus einer großen Anzahl von Versuchen bei gleicher Temperatur erhalten. Das Vorhandensein von salzartigen und färbenden Extraktivstoffen beeinflußt die Resultate nicht. Die Löslichkeit des Phenols in Gegenwart von Wasser hängt einzig und allein vom Glyzerin ab.

*Über die starke Reaktionsfähigkeit von Kaliumpermanganat mit Glyzerin* berichtete Géza Doorak[1]). Die Oxydationsfähigkeit des Glyzerins durch Kaliumpermanganat ist längst bekannt. Glyzerin und Kaliumpermanganat wirken aber ohne weiteren Anstoß so heftig auf einander, daß sie sich selbst entzünden und explosionsartig verbrennen. Die Reaktionsgleichung ist wahrscheinlich folgende: $2KMnO_4 + C_3H_5(OH)_3 = 2KOH + Mn_2O_3 + 3CO_2 + H_6$. Jedenfalls muß man also die beiden Körper sorgfältig von einander getrennt halten.

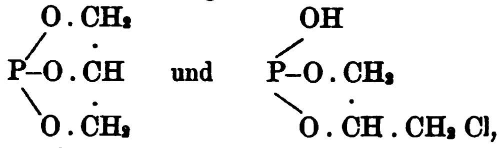
*Über die glyzerophosphorige Säure und die Glyzerophosphite;* von Auguste Lumière, Louis Lumière und F. Perrin[2]). Zwecks Darstellung der glyzerophosphorigen Säure versetzt man 137 g Phosphortrichlorid allmählich unter Kühlung mit 100 g Glyzerin, verdünnt nach beendigter Reaktion die Masse mit Wasser, entfernt die Salzsäure durch feuchtes Silberoxyd, sättigt mit Calciumkarbonat, konzentriert die Lösung des Kalksalzes, welche außerdem das überschüssige Glyzerin enthält, bei niedriger Temperatur und fällt das glyzerophosphorigsaure Calcium durch Alkohol aus. Die freie glyzerophosphorige Säure ist unbeständig, sie zersetzt sich bereits beim Stehen in der Kälte. Die meisten Salze der Säure sind in Wasser leicht löslich; eine neutrale Lösung des Natrium- oder Ammoniumsalzes giebt mit Cu-, Fe-, Zn-, Ni-, Pb-, Hg- und Mn-Salzen keine Fällung. Das Silbersalz ist ein weißer, sich rasch schwärzender Niederschlag. Das Calciumsalz ist ein in Wasser außerordentlich leicht lösliches, zerfließliches Krystallpulver; seine neutrale, wässerige Lösung ist bei 100° beständig. Die Alkalisalze sind in Alkohol löslich, die Erdalkalisalze nicht.

*Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Glyzerin und Glykol;*

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 903. 2) Compt. rend. 133, 643—44.

von P. Carré[1]. Im Gegensatz zu den Angaben von Lumière und Perrin erhielt Verfasser bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die äquimolekulare Menge wasserfreien Glyzerins ein Gemisch der beiden Verbindungen



und zwar entstand die erstere Verbindung um so reichlicher, je niedriger die Reaktionstemperatur war. Zur Darstellung dieser Verbindung erwies es sich am vorteilhaftesten, das Glyzerin unter zeitweiligem Rühren der Masse mehrere Tage der Einwirkung von $PCl_3$ in ätherischer Lösung bei 25—30° zu unterwerfen. In Berührung mit Wasser gingen die Reaktionsprodukte nicht in die Verbindungen $(OH)_2P.O.C_3H_5(OH)_2$ und $(OH)_2P.O.CH_2.CHOH.CH_2Cl$ über, sondern es entstand, wie sich aus der Zusammensetzung des Ba-Salzes $C_6H_{12}O_8P_2Ba$ ergab, im ersteren Fall die Verbindung

```
O   O.CH2
 \\/    \
  P      CHOH
 / \    /
H   O.CH2
```

Demnach entsteht bei der Einwirkung von $PCl_3$ auf wasserfreies Glyzerin keine glyzerophosphorige Säure und die gegenteiligen Angaben von Lumière und Perrin sind zweifelsohne auf die Verwendung von wasserhaltigem Glyzerin zurückzuführen. In letzterem Fall entsteht aus dem Wasser des Glyzerins und dem $PCl_3$ zuerst $H_3PO_3$, welche dann mit dem Glyzerin unter Bildung von glyzerophosphoriger Säure in Reaktion tritt. Auf $\alpha$-Monochlorhydrin reagieren phosphorige Säure und Phosphortrichlorid ebenfalls in verschiedener Weise. Bei der Einwirkung von $H_3PO_3$ entsteht die Verbindung $(OH)_2P.O.CH_2.CHOH.CH_2Cl$, bei der Einwirkung von $PCl_3$ dagegen unter Entwickelung von 2 HCl die Verbindung

```
  Cl
 /
P-O.CH2
 \     .
  O.CH.CH2Cl.
```

Letzere ist in eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei vorsichtig geleiteter Destillation im Vakuum unzersetzt siedet und durch Wasser zersetzt wird. Die Zersetzungsprodukte sind vom Verfasser noch nicht untersucht worden. Die Reaktion zwischen $PCl_3$ und wasserfreiem Glykol verläuft in analoger Weise. Es entsteht hier ein Gemisch der beiden Verbindungen.

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 294—69.

$$\begin{matrix} & Cl & & & Cl \\ & / & & & / \\ P & -O.CH_3 & \text{und} & P & -OH \\ & \backslash & & & \backslash \\ & O.CH_3 & & & O.CH_2.CH_2Cl. \end{matrix}$$

Der erstere Ester — der zweite ist vom Verfasser noch nicht untersucht worden — wird durch Wasser im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:

$$Cl.P\langle{}^{O.CH_2}_{O.CH_2} + H_2O = OH.P\langle{}^{O.CH_2}_{O.CH_2} + HCl.$$

Es wird also bei dieser Reaktion keine glykophosphorige Säure gebildet.

*Esterifizierung der phosphorigen Säure durch Glyzerin und Glykol;* von P. Carré[1]). Werden äquimolekulare Mengen von Glyzerin und phosphoriger Säure erhitzt, so wird eine gewisse Menge der letzteren in folgendem Sinne $P(OH)_3 + CH_2OH.CHOH.CH_2OH = HO \vdots P.(OH).OCH_2.CHOH.CH_2OH + H_2O$ esterifiziert. Die glyzerophosphorige Säure ist Helianthin und Phenolphtaleïn gegenüber ein-basisch. Diese Eigenschaft gestattete, den Verlauf der Esterifizierung durch Titration zu verfolgen. Es stellte sich hierbei heraus, daß die Esterifikation durch ein Maximum hindurchgeht und zwar steigt die Grenze der Etserbildung mit der Menge des vorhandenen Glyzerins. So entstehen aus 1 Mol. phosphoriger Säure und 2 Mol. Glyzerin 69,3 %, aus 10 Mol. Glyzerin 86,7 % Ester, während bei Verwendung von äquimolekularen Mengen nach 20-stündigem Erhitzen auf 125° das Maximum, 60,5 % Ester, erreicht ist. Wird die Esterifizierung im Vakuum unter 15 mm Druck vorgenommen (gleichfalls bei 125°), so ist die Esterifizierungsgrenze die gleiche, wie unter normalem Druck, wird aber bedeutend schneller erreicht, z. B. bei Verwendung von äquimolekularen Mengen bereits nach 10 Stunden (60,2 %). Beide Hydroxylgruppen der phosphorigen Säure sind auf keine Weise zu esterifizieren. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Wasser wird die gebildete glyzerophosphorige Säure wieder gespalten. Das Ba-Salz $P_2O_{10}H_{18}C_6Ba$ ist ein außerordentlich hygroskopisches Pulver, welches an feuchter Luft 3 Mol. Wasser absorbiert und sich in eine sirupöse Masse verwandelt. Das Calciumsalz besitzt analoge Eigenschaften. Die freie glyzerophosphorige Säure läßt sich nur in Form einer verdünnten Lösung durch Zersetzen des Ba-Salzes gewinnen. Beim Konzentrieren dieser Lösung, selbst im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt sie in ein Gemisch von phosphoriger Säure, Glyzerin und glyzerophosphoriger Säure. In analoger Weise vollzieht sich die Esterifizierung der phosphorigen Säure durch Glykol. Es entsteht die gegenüber Helianthin und Phenolphtaleïn gleichfalls einbasische glykolphosphorige Säure:

---

1) Compt. rend. 133, 882—84.

HO . P . (OH) . O . $CH_2$ . $CH_2$ OH, deren Ba-Salz $P_2O_8H_{12}C_4Ba$ in allen Punkten dem Salz der glyzerophosphorigen Säure gleicht.

*Darstellung von Wismutglyzerophosphat;* von L. Barthe[1]). Zur Darstellung von Wismutglyzerophosphat, das nach der Formel $(OH)_2 > C_3H_5 . O . PO < (OH)O(BiO)$ zusammengesetzt ist, löst man 97 Teile neutrales Wismutnitrat in einer Lösung von 52 Teilen Glyzerinphosphorsäure, fügt dann 95%igen Weingeist in großem Ueberschusse hinzu bis zur völligen Ausfällung das Glyzerophosphats, wäscht dasselbe mit Weingeist durch Dekantieren aus und trocknet auf porösen Platten.

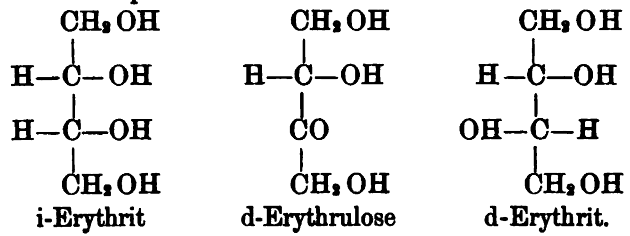
*Über die Glyzeroarsensäure;* von V. Auger[2]). Verfasser hat trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen des von Pagel[3]) beschriebene Calciumglyzeroarseniat nicht darstellen können und schließt daraus, daß die Glyzeroarsensäure wie die anderen, bereits bekannten Arsensäureester in Gegenwart von Wasser augenblicklich wieder hydrolisiert wird. Arsensäure und Glyzerin reagieren, wie aus den Versuchen klar hervorgeht, auf einander unter Abspaltung von 1—2 Mol. Wasser und unter Bildung von Estersäuren, jedoch zerfallen diese in Berührung mit kaltem Wasser sofort wieder, weshalb die Möglichkeit einer Darstellung von Glyzeroarseniaten auf nassem Wegen ausgeschlossen erscheint.

## d. vier- und mehrsäuerige Alkohole.

*Über die Hydrogenation der Erythrulose und die Darstellung eines neuen Erythrits, des Rechts-Erythrits;* von Gabriel Bertrand[4]). Vor kurzem hatte der Verfasser nachgewiesen, daß der Erythrit durch das Sorbosebakterium rasch zu Erythrulose $CH_2$ OH . CO . CH OHCH$_2$ . OH oxydiert wird[5]). Durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff müßten 2 isomere Erythrite entstehen, ein inaktiver, bereits bekannt und dem mit dem natürlichen Erythrit identisch, und ein optisch aktiver, bis jetzt unbekannt. Diese Wasserstoffanlagerung wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die stets sauer gehaltene, wässerige Erythruloselösung bewirkt. Nach 1½ bis 2 Stunden war die Reaktion beendigt. Die Flüssigkeit wurde von Hg abgegossen, genau neutralisiert, nach Ausfällung des Natriumsulfats durch Alkohol im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit einigen Krystallen natürlichen Erythrits geimpft. Es trat im Verlauf einer gewissen Zeit eine Krystallisation von natürlichem, inaktivem Erythrit ein, während der isomere, leichter lösliche Erythrit in Lösung blieb und aus dieser durch $H_2SO_4$ und Benzaldehyd in Form seines Acetals gefällt wurde. Letzteres wurde wieder zersetzt, der Benzaldehyd abdestilliert, die $H_2SO_4$ durch Baryumhydrat gefällt und das Filtrat eingedampft.

1) Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux 1902, S. 165.
2) Compt. rend. 134, 238—40. 3) Dies. Ber. 1901, 223.
4) Compt. rend. 130, 1472—75. 5) Dies. Ber. 1901, 225.

Nach einiger Zeit erstarrte die sirupöse Flüssigkeit zu einer krystallinischen, seidenglänzenden, strahligen Masse. Die Ausbeute betrug 15 % der angewendeten Erythrulose. Aus siedendem, absolutem Alkohol krystallisierte der d-Erythrit $C_4H_{10}O_4$ in feinen Nadeln, aus Wasser in großen Prismen des rhombischen Systems, Schmelzpunkt 88—89°, $\alpha[D] = -4{,}46°$. — Da der von Maquenne dargestellte Erythrit nur der l-Reihe angehören kann, so ist sein von der Erythrulose sich ableitender optischer Antipode notwendigerweise der d-Erythrit. Nachstehende Formeln erläutern die stereochemischen Beziehungen zwischen der Erythrulose und ihren beiden Reduktionsprodukten:




Es ist also der durch Einwirkung des Sorbosebakteriums auf den i-Erythrit gewonnene Zucker die d-Erythrulose.

*Mannitphosphorsäure und Salze derselben* wurden von L. Portes und G. Prunier[1]) beschrieben. Zur Darstellung der Mannitphosphorsäure löst man in einem 2 Liter-Kolben 3 Moleküle (546 g) Mannit in 500 ccm kochendem Wasser und gibt 3 Moleküle Phosphorsäuretrihydrat hinzu (= 294 g), erhitzt die Mischung 6 Tage lang konstant auf 120—125°, wobei täglich 2—3 Mal umgeschüttelt werden muß, läßt dann erkalten und löst die so erhaltene Masse in kaltem Wasser. Der Lösung wird Bleiessig bis zur deutlich alkalischen Reaktion beigefügt, wodurch die noch vorhandene freie Phosphorsäure, sowie die Mannitphosphorsäure gefällt wird, während überschüssiger Mannit mit noch anderen Verunreinigungen in Lösung bleibt. Der so erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, bis keine Spur von Subacetat oder Mannit in dem Ablaufenden mehr vorhanden ist, dann in 4 Liter Wasser aufgeschämmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Den überschüssigen $H_2S$ verjagt man durch Einleiten eines starken Luftstromes, was so lange geschehen muß, bis weder Bleiacetat, noch ein Silber- oder Kupfersalz eine Reaktion mehr geben. Schließlich fügt man zu der so gereinigten Lösung frisch gefälltes, chemisch reines Baryumkarbonat in großem Überschuß hinzu und neutralisiert nach Beendigung der Gasentwicklung mit Barytwasser, wodurch die Phosphorsäure vollständig als Baryumphosphat gefällt wird, während neutrales Baryummannitphosphat in Lösung geht. Darauf wird filtriert. In der nunmehr erhaltenen Lösung ist aber das mannitphosphorsaure Baryum noch nicht in durchaus einheitlicher, che-

3) Journ. de Pharm. et Chem. 1902, XV, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 420.

mischer Verbindung vorhanden, was auf analytischem Wege leicht zu ermitteln ist. Es ist deshalb notwendig, die Mannitphosphorsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit zu setzen und die nunmehr erhaltene Lösung von Neuem mit frisch gefälltem Baryumkarbonat zu übersättigen. Darauf läßt man unter öfterem Umrühren 3 oder 4 Tage stehen, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem Dreifachen seines Volumens 90 prozentigen Alkohol. Man erhält so einen flockigen Niederschlag, der mit 60 prozentigem Weingeist ausgewaschen und bei 45—50° getrocknet wird. Man erhält so das reine neutrale Baryummannitphosphat von der Formel: $Ba(C_6H_{13}O_5)PO_4$. Dasselbe bildet auch ein Hydrat mit $2H_2O$. Es ist ein leichtes, krystallinisches Pulver, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, zersetzt sich aber zum Teil beim Kochen seiner wässrigen Lösung und ist unlöslich in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Mit Ammoniummolybdat gibt die wässrige Lösung keine Phosphorsäurereaktion. Durch Zersetzen derselben mit berechneten Mengen Schwefelsäure oder von Sulfaten erhält man die freie Mannitphosphorsäure oder deren Salze. Die reine Mannitphosphorsäure bildet farblose, gummöse, sehr hygroskopische Massen, deren wässrige Lösung selbst beim Eindampfen im Vakuum immer etwas freie Phosphorsäure abspaltet. Im Übrigen entspricht ihre Zusammensetzung den Baryumsalzen, also der Formel $H_2(C_6H_{13}O_5)PO_4$. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet dementsprechend auch zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze sind, mit Ausnahme des Magnesiumsalzes, amorph und bedeutend leichter löslich, als die entsprechenden Phosphate. Beim Kochen zersetzen sie sich zum Teil und geben weder mit Ammoniummolybdat, noch mit Magnesiamixtur oder Urannitrat einen Niederschlag. Durch Silbernitrat werden sie weiß gefällt, der Niederschlag ist aber in viel Wasser löslich. Saures Wismutsubnitrat gibt eine weiße, in überschüssiger Salpetersäure lösliche Fällung, Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Ammoniumphosphat fällt die in salpetersaurem Wasser aufgenommene Asche des Präparates gelb.

## e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

*Über eine neue Synthese der Ameisensäure;* von Henri Moissan[1]. Wird reine, trockene Kohlensäure in raschem Strom bei gewöhnlicher Temperatur über frisch dargestelltes, in einem Wasserstoffstrom erhaltetes Kaliumhydrür KH geleitet, so bildet sich im Sinne der Gleichung: $CO_2 + KH = HCOOK$ Kaliumformiat. Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn KH im Rohr mit Kohlensäure auf 225° erhitzt wird. Bei —80° reagieren diese beiden Körper überhaupt nicht auf einander, die Reaktion beginnt

1) Compt. rend. 134, 261—64.

vielmehr erst bei 15° und führt, wenn die Temperatur rasch auf 450° gesteigert wird, zu Polymerisationsprodukten. — Kohlenoxyd reagiert mit dem Kaliumhydrür bedeutend langsamer. Beim vorsichtigen Erhitzen von metallischem Kalium in einem Gemisch von 1 Vol. H und 2 Vol. CO entsteht gleichfalls Kaliumformiat, jedoch unter gleichzeitiger Abscheidung von freiem Kohlenstoff: $2CO + KH = HCOOK + C$. Natriumhydrür wirkt wie Kaliumhydrür.

Die Ursache des Mißlingens des *Liquor Aluminii acetici* ist nach Fr. Meinecke[1]) in dem nicht seltenen Gehalt des käuflichen Calciumkarbonates an Magnesiumkarbonat zu suchen. Namentlich die im Handel als „levissinimum" bezeichneten Sorten des Calciumkarbonates enthalten fast immer Magnesiumkarbonat.

Zu den Ausführungen Meineckes bemerkte Paul Hamberger[2]), daß er bereits früher darauf aufmerksam gemacht habe, daß zur Darstellung von Liquor Aluminii acetici nur ein von Magnesiumkarbonat freies Calciumkarbonat verwendet werden darf. Auch entsprechende Prüfungsvorschriften hat Hamberger schon damals veröffentlicht.

*Liquor Alumini acetici;* von K. Hartung[3]). Verf. macht darauf aufmerksam, daß im Handel Aluminiumsulfat von sehr verschiedenem Krystallwassergehalt existiert, und daß hierin die Ursache der häufig nicht vorschriftsmäßigen Beschaffenheit des Liquors zu suchen ist, daß besonders das spezifische Gewicht des Liquors durch den verschiedenen Krystallwassergehalt beeinflußt werden kann und in der Regel zu hoch ausfällt, wenn man genau nach der Vorschrift des Arzneibuches arbeitet.

*Liquor Aluminii acetici;* von Otto Schmatolla[4]); von K. Hartung[5]).

*Liquor Plumbii subacetici und seine Wertbestimmung.* T. S. Barrie[6]) weist darauf hin, daß es nötig sei, den basischen Anteil im Liquor Plumbi subacetici einer Bestimmung zu unterziehen. Bekanntlich ist die chemische Zusammensetzung dieses Präparates leicht einer Schwankung unterworfen. Zieht der Liquor beispielsweise Kohlensäure an, so tritt unter Abscheidung von Bleikarbonat eine Abnahme des Bleihydroxyds ein, bis schließlich nur noch essigsaures Blei in Lösung zurückbleiben kann. Um eine Kontrolle in dieser Richtung zu haben, empfiehlt er die Festsetzung einer Grenzzahl für den Gehalt an Bleihydroxyd, gebunden an Bleiacetat. Eine leichte Handhabe ist gegeben in Feststellung des Alkaligehaltes mit Normal-Schwefelsäure. Es hat entweder die direkte Titration mit Lackmus als Indikator oder die sogenannte Restmethode Platz zu greifen, indem man mit einem Überschuß von Normal-Schwefelsäure versetzt und letzteren mit Normal-Alkali unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurückmißt. Auf diese Weise ist leicht die Zusammensetzung des Liquor Plumbi

1) Apoth.-Ztg. 1902, 200. 2) Ebenda, 1902, 227.
3) Ebenda 1902, 731. 4) Ebenda 1902, 771. 5) Ebenda 1902, 787.
6) Pharmceut. Journal; d. Pharm. Ztg. 1902, 758.

zu ermitteln, und weitere Untersuchungen müßten zeigen, welcher Alkaligehalt als Norm festgesetzt werden könnte.

*Absoluten Formaldehyd in flüssiger Form* hat Raikow[1]) dargestellt, indem er der etwa 40proz. käuflichen Formaldehydlösung das Wasser mit wasserfreier Pottasche, Calciumoxyd oder Chlorcalcium entzog. Setzt man der Formaldehydlösung Pottasche zu, so tritt eine hellviolettblaue Färbung auf, die bei weiterem Zusatze in graugelb umschlägt. Ist die Sättigung so weit erreicht, daß sich die Pottasche auch bei heftigem Schütteln nicht mehr löst, so trennt sich die Lösung in kurzer Zeit in zwei klare Schichten, von denen die untere die wässerige Pottaschelösung, die obere den aus der Lösung abgeschiedenen Formaldehyd, wahrscheinlich in einem Gemische verschiedener polymerer Modifikationen, darstellt. Aus 350 ccm 40proz. Lösung wurden nach Zusatz von 200 g Pottasche nach einer halben Stunde etwa 150 ccm Formaldehyd abgeschieden. Sie wurden im Scheidetrichter von der Pottaschelösung getrennt, nochmals mit Pottasche durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Diese Flüssigkeit hatte das spezifische Gewicht 1,1902 bei 16° C. Sie war leicht beweglich, roch stark nach Formaldehyd und mischte sich klar in jedem Verhältnisse mit Wasser, Alkohol und Äther. Sie destillierte unzersetzt unter gewöhnlichem Drucke und zwar mit verschiedener Anfangstemperatur, je nachdem sie mit Calciumoxyd, Pottasche oder Chlorcalcium getrocknet ist. Bei der ersten Destillation der getrockneten Flüssigkeit findet Kohlensäureentwickelung statt. Die Hauptmasse destilliert bei 91° C. und verändert beim Stehen mit Calciumoxyd in hermetisch verschlossener Flasche ihr Aussehen und ihren Flüssigkeitszustand nicht. Ist die ursprüngliche Lösung mit Pottasche oder Chlorcalcium getrocknet, so destilliert zwischen 110 und 112° C. nach dem Übergange der Hauptmenge als Flüssigkeit, eine Modifikation, die im Kühler zu einem farblosen, gallertartigen, voluminösen Körper erstarrt und den Kühler verstopft. Nach dem Ablassen dss Kühlwassers schmilzt er wieder und sammelt sich in der Vorlage als farblose, etwas trübe Flüssigkeit. Über 112° C. erstarrt das Destillat auch bei sorgfältigster Kühlung nicht mehr. Wurde die ursprüngliche Flüssigkeit mit Calciumoxyd getrocknet, so bildete sich keine erstarrende Modifikation. Der Destillationsrückstand hat bräunliche Farbe und riecht stark nach Karamel. Der gelatineartige Körper roch stark nach Formaldehyd und löst sich in Wasser, namentlich warmem, klar auf.

*Darstellung von sogen. festem Formaldehyd.* Franz. Pat. No. 312327 von Dr. Robert Groppler[2]) in Berlin. Die für Desinfektionszwecke hergestellten festen Formaldehydpräparate enthalten das Gas in polymerisiertem und deshalb erst bei höherer Temperatur voll wirksamem Zustande. Der Erfinder hat nun die Beobachtung gemacht, daß sich bei Mischung von wenig Seife mit viel Formaldehyd feste Präparate gewinnen lassen, die den Formaldehyd

1) Chem.-Ztg. 1902, 135. 2) Ebenda 1902, 187.

in einfacher, molekularer Form enthalten. Unter Benutzung verschiedener Seifen und geringfügiger Abwechslung der Mengenverhältnisse werden Präparate von weicher bis harter Konsistenz gewonnen.

*Über eine neue Formaldehydbestimmung;* von A. Pfaff[1]. Nach Curtius und Pulvermacher bildet Formaldehyd mit Hydrazinhydrat ein Kondensationsprodukt, analog dem von Curtius aus Benzaldehyd und Hydrazin dargestellten Benzalazin, Formalazin genannt. Der chemische Vorgang verläuft nach folgender Gleichung: $2CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3H_2O$. Hierauf läßt sich eine bequeme Bestimmung des Formaldehyds gründen. Verwendet wird eine Lösung von bekanntem Hydrazinhydratgehalte, deren Titer mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure bestimmt wurde. Das Hydrazinhydrat wird im Überschusse mit der zu untersuchenden Formaldehydlösung digeriert und das nicht gebundene Hydrazinhydrat wieder mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Methylorange. Bei der Gehaltsbestimmung des Hydrazinhydrates ist für die Berechnung zu beobachten, daß bei der Neutralisation mit Schwefelsäure 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazin addiert und das Diaminsemisulfat $[N_2H_4]_2H_2SO_4$ sich bildet, nicht das Diaminsulfat $N_2H_4H_2SO_4$. Da der Titer des Hydrazinhydrates sich in kurzer Zeit ändert, so ist er vor jeder Bestimmung mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zu kontrollieren, und man kann die Färbung dieser Flüssigkeit als Vergleichsfarbe bei der Rücktitration gebrauchen.

*Zum Nachweis von Methylalkohol in Formol* versetzt Duyk[2] die mit der Hälfte Wasser verdünnte Formaldehydlösung tropfenweise unter guter Kühlung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, gibt noch etwas Soda hinzu, destilliert dann etwa 100 ccm ab, neutralisiert das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholt die Destillation. Zur quantitativen Bestimmung führt man den Methylalkohol durch Jod und roten Phosphor in Jodmethyl über, erhitzt am Rückflußkühler, destilliert dann das Jodmethyl ab und mißt sein Volumen im Destillat. Handelsprodukte enthielten meist 3—10 % Methylalkohol.

*Darstellung von Chloral.* D. R. P. No. 133021. Von Julius Adolf Besson in Caen (Frankr.). Das Verfahren und die Vorrichtung, welche der Erfindung zu Grunde liegen, ermöglichen die Gewinnung von Chloral in ununterbrochenem Betrieb und in geschlossenen Gefäßen, wodurch zugleich die Betriebssicherheit bedeutend erhöht wird, und es ist andererseits der eigenartigen Chlorierungsmethode zufolge in dem zur Zersetzung mit Schwefelsäure gelangenden Chlorierungsprodukt weder Alkohol noch Chloralalkoholat vorhanden, so daß das erzielte Chloral frei von jeden fremden Beimengungen und insbesondere von Äther ist. Die Eigenart der Chlorierung besteht darin, daß der vorchlorierte Alkohol, bevor er

1) Chem.-Ztg. 1902, No. 61; Pharm. Ztg. 1903, 609.
2) Ann. Chim. anal. appl.; d. Pharm. Ztg. 1902, 241.

mit Schwefelsäure zusammengebracht wird, in dampfförmigem Zustande mit feuchtem Chlor behandelt wird, wodurch das etwa bei der Vorchlorirung entstandene Chloralkoholat zersetzt wird, so daß das zur Behandlung mit Schwefelsäure gelangende Produkt aus Chloral und Chloralhydrat besteht. Durch eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung wird weiter erreicht, daß das Chlorierungsendprodukt vollkommen alkoholfrei ist, da der Alkohol im Destillationsstadium mit Chlor behandelt wird und in den Kondensationsvorlagen, in welchen sich das Chloralhydrat und chloralhaltige Chlorierungsprodukt ansammelt, fehlt.

*Über physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats und deren Verwendung in chemisch-pharmazeutischer Richtung;* von R. Mauch [1]). Verf. veröffentlicht in einem Auszuge die wichtigsten Ergebnisse aus seiner im Jahre 1898 erschienenen Dissertation, aus denen hervorgeht, daß das Chloralhydrat als Reagens bei der Prüfung von Harzen, Balsam, Glykosiden, Bitterstoffen und namentlich beim Nachweis von Alkaloiden wertvolle Dienste zu leisten vermag. — Die hauptsächlichsten Resultate stellt Verf. zum Schluß kurz zusammen: I. Die konzentrierte 60—80 prozentige wässerige Chloralhydratlösung besitzt für eine große Anzahl von organischen Substanzen ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen, hinsichtlich dessen sie sich in jeder Richtung mit keiner anderen Flüssigkeit vergleichen läßt. Insbesondere löst dieselbe sowohl die Alkaloide als auch deren Salze in erheblicher Menge mit Leichtigkeit auf. Außerdem löst sie u. a. Glykoside, Bitterstoffe und ähnliche Substanzen, ferner die meisten Harze vollständig auf. Die 60 prozentige Choralhydratlösung ist die einzige Flüssigkeit, welche die Gummiharze als solche vollständig zu lösen vermag. Ferner sind in der konzentrierten Chloralhydratlösung leicht löslich: Diejenigen ätherischen Öle, welche zum größten Teil aus sauerstoffhaltigen Bestandteilen zusammengesetzt sind, die Kampherarten und Phenole, die meisten organischen Farbstoffe, die Gerbsäuren, Zuckerarten, Dextrine und Gummiarten, die Gelatine und das Keratin. Nach bedeutender vorhergehender Quellung werden langsam gelöst: Gummi, Stärke, Eiweißarten. Wenig löslich darin sind die fetten Öle und die festen Fette, schwer löslich bis nahezu unlöslich die Wachsarten und die Kohlenwasserstoffe, einschließlich Kautschuk und Guttapercha. Unlöslich in der konz. Chloralhydratlösung sind ferner die Cellulose, die Nitrocellulose und der Seidenstoff, die Jodstärke und unter den Farbstoffen das Indigotin. Die fetten Öle werden von der Chloralhydratlösung in der Kälte besser gelöst als in der Wärme, sehr leicht lösen sie sich in einer Lösung von Chloralalkoholat in absolutem Alkohol. — II. Anorganischen Körpern gegenüber besitzt die konzentrierte Choralhydratlösung kein ausgesprochenes Lösungsvermögen. Das Jod löst sich in roter Farbe in 560 Teilen der 80 prozentigen Chloralhydrat-

1) Arch. d. Pharm. 1902, 113.

lösung auf. — III. Die Verflüssigungserscheinungen beim Mischen des Chloralhydrats mit anderen organischen Körpern sind viel weiter verbreitet, als seither bekannt war, und erstrecken sich nicht nur auf Kampherarten und phenolartige Körper. Es besteht im allgemeinen die Beziehung, dass diejenigen Körper, welche sich mit trocknem Chloralhydrat verflüssigen (entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder erst bei 30—45°), auch in der 80%igen Chloralhydratlösung sehr reichlich löslich sind. — IV. Das Chloralhydrat wirkt nur in 40—70%iger, am besten aber in 50—60%iger wässriger Lösung stark quellend und lösend auf Stärkemehl ein. Eine 80%ige Lösung ist in dieser Hinsicht erst bei der Temperatur des Dampfbades wirksam. In der Chloralstärkelösung ist die Stärke in Form von Amylodextrin und Amylogen enthalten. Dextrin bildet sich in solchen Lösungen höchstens in Spuren, Dextrose garnicht. Nicht alle Stärkesorten verhalten sich bei der Quellung in Chloralhydrat ganz gleich. Die Jodstärke-Reaktion wird in der konz. Chloralstärkelösung stark verzögert, wenn mehr als 70% Chloralhydrat vorhanden sind, sogar ganz verhindert. Eine Lösung von Jod in der 80%igen Chloralhydratlösung verhält sich den trocknen Stärkekörnern gegenüber wie eine Lösung des Jods in Chloroform, d. h. es findet keine Jodstärkebildung statt. Durch jodhaltige Lösungen, welche 70% Chloralhydrat und weniger enthalten, werden jedoch die Stärkekörner sofort in Jodstärke verwandelt. — V. Abgesehen von der Verwendung der konzentrierten wässrigen Chloralhydratlösung in der Mikroskopie zum Aufhellen von Präparaten, lassen sich Chloralhydratlösungen von 60—80% in folgenden Fällen der Analyse mit Vorteil verwerten: 1. Bei der Untersuchung von Alkaloïd und Glykosid enthaltenden Rückständen, welche im Laufe der toxikologisch-chemischen Analyse erhalten werden. 2. Bei der Reaktion auf Blut mit Guajakharz. 3. Zur Unterscheidung der verschiedenen Dammarsorten. 4. Zur Erkennung eines in nur sehr geringer Menge vorliegenden Harzes, Gummiharzes o. ä. 5. Zur Unterscheidung von Galbanum, Ammoniacum, Asa foetida, Sagapen. 6. Zur quantitativen Bestimmung des Pflanzengummis in Gummiharzen. 7. Zur Isolierung des ätherischen Öls aus Copaïva- und Gurjunbalsam. 8. Zur Untersuchung des Copaïvabalsams auf eine Verfälschung mit Gurjunbalsm oder Terpentin. 9. Zur Prüfung des Perubalsams auf Ricinusöl, Copaïva- und Gurjunbalsam. 10. Zur Untersuchung ätherischer Öle, besonders des Copaïvaöls auf Verfälschung mit Gurjunbalsam. 11. Zur Extraktion von Farbstoffen. 12. Zur Darstellung von reinem Amylodextrin und Amylogen.

*Chloralhydrat als Ersatz für Emplastrum Cantharidum.* Auf Diachylonpflaster wird nach Angabe von Bonnet eine Lage Chloralhydrat gelegt, welches auf die Haut gelegt nach Verlauf von einer Viertelstunde ein Gefühl von Wärme, dann von Brennen erzeugt. Nach Verlauf von 20—30 Minuten bildet sich eine Blase wie beim Gebrauch von Spanischfliegen-Pflaster. Unangenehme

Begleiterscheinungen kommen bei Anwendung des Chloralhydrat pflasters nicht vor [1]).

### f. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_4$ etc.

K. Katsuyama [2]) berichtete über die *Bildung von Milchsäure aus Pentosen durch Einwirkung von Ätzkali.* Ein Teil l-Arabinose wurde in gleichviel Wasser gelöst, mit 2 Teilen 50 %iger Kalilauge gemischt und so lange im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit die Trommersche Probe nicht mehr gab. Dann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des letzteren hinterbleibende Sirup wurde mit Wasser und Zinkoxyd versetzt und so das Zinksalz der Gärungsmilchsäure erhalten. Auch aus Xylose konnte in derselben Weise gärungsmilchsaures Zink erhalten werden.

*Zur Darstellung von milchsaurem Natrium ex tempore* empfiehlt Manseau [3]) folgendes Verfahren: Man gibt zu 30 g reiner Milchsäure unter Erhitzen im Wasserbade nach und nach in kleinen Portionen 25 g reines Natriumbikarbonat, läßt erkalten und fügt zu dem so gewonnenen sirupdicken Natriumlaktat das gleiche Gewicht Wasser, so dass eine 50%ige Lösung entsteht. Diese wird fast bis zum Kochen erhitzt und mit Natriumbikarbonat oder Milchsäure genau neutralisiert (gegen Lakmus). Eine solche Lösung soll sich sehr lange Zeit ohne jede Veränderung halten.

*Neutrales milchsaures Quecksilber (Hydrargyrum lacticum)* empfiehlt Gaucher [4]) zur Behandlung der Syphilis. Man erhält diese Verbindung, indem man rotes Quecksilberoxyd in genügend verdünnter reiner Milchsäure (10 %ig) auflöst. Dasselbe wird subkutan wie innerlich in Lösung 1 : 1000, 4 Kaffeelöffel täglich in Gummimischung oder Zuckerwasser und Milch verabreicht. Diese Lösung sowohl, wie das reine Präparat sind völlig geschmacklos.

*Darstellung von Verbindungen der Fettsäuren und deren Derivate mit Ozon.* Engl. Pat. Nr. 11165 von T. Weyl in Charlottenburg. Verbindungen, die in der Parfümerie oder als medizinische Präparate oder als Desinfektionsmittel verwendet werden sollen, werden erhalten durch Behandlung ungesättigter Fettsäuren der Ölsäurereihe, wie der Erukasäure, oder der Lösung eines Salzes einer solchen Säure mit Ozon oder mit ozonisierter Luft. Es wird angegeben, daß die Produkte weiße, in Äther lösliche Verbindungen sind, mit bekannten Reagentien die Ozonreaktion zeigen und durch mäßiges Erhitzen nicht zersetzt werden, sondern das Ozon in gebundenem Zustande festhalten [5]).

*Schwefelhaltige Jodfettsäuren.* Läßt man auf Fette oder Öle

1) Pharm. Centralh. 1902, 508. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35. 669. 3) Rép. de Pharm. 1902, Nr. 4. 4) Münch. Med. Wochenschr. 1902, 775. 5) Pharm. Ztg. 1902, 819.

Jod in Gegenwart von Schwefelwasserstoff einwirken, so erhält man schwefelhaltige Jodfette. Wendet man dieses Verfahren auf freie ungesättigte Fettsäuren, z. B. auf Ölsäure und Leinölsäure an, so gelangt man zu Produkten ähnlicher Zusamensetzung, die gleichfalls therapeutisch wertvolle Körper darstellen. Sie unterscheiden sich von den zuerst genannten Körpern hauptsächlich dadurch, daß sie wasserlösliche Salze zu bilden vermögen. Sie enthalten das Jod ebenfalls in relativ fester Bindung. Beispielsweise wird in eine Lösung von 500 Teilen Ölsäure und 75 Teilen Jod in 500 Teilen Benzol solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Mischung hellbraun geworden ist. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser wird dann das überschüssige Jod und der freie Schwefelwassersoff der Benzollösung entzogen und darauf das Benzol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand unterscheidet sich in seinem Äußeren kaum von der als Ausgangsmaterial benutzten Ölsäure. Das neue Produkt enthält etwa 12 % Jod und 2 % Schwefel. Es bildet mit Alkalien leicht lösliche, gut charakterisierte Salze. D. R.-P. 132791. Farbenf. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

*Darstellung von Zincum oleïnicum.* Ein weißes, haltbares Zinkoleat erhält man nach H. W. Walli [1]), wenn man die berechneten Mengen Zinksulfat und Seife in wässriger Lösung bei 85 ° mischt und dann schnell abkühlen läßt. Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit heissem Wasser aus und lässt ihn trocknen. Darauf wird er in offenem Gefäss mit viel destilliertem Wasser erhitzt, wodurch das Oleat pastenförmig wird. Man formt nunmehr daraus mit Hilfe eines Spatels einen Klumpen, läßt erkalten, gießt das Wasser ab und kocht nochmals mit Wasser aus. Hierdurch wird jede Spur von Zinksulfat ausgewaschen, ohne daß das Oleat dem Einfluss der Luft ausgesetzt wäre. Man läßt dasselbe nun in zusammengeballtem Zustande erkalten und oberflächlich trocknen. Dann wird die Masse in schmale Streifen geschnitten, fertig getrocknet und gepulvert. Es bildet so ein feines weiches Pulver. Das Auswaschen und Trocknen darf natürlich nicht bei allzuhohen Temperaturen erfolgen, damit das Oleat nicht schmilzt.

*Zincum oleostearinicum* wird nach Fr. E. Niece [2]) in folgender Weise erhalten: Man stellt sich drei Lösungen dar: Nr. I aus 6,5 Teilen Zinkacetat und 60,0 Teilen Wasser; Nr. II aus 5,2 Teilen Kalihydrat und 60,0 Teilen 95%igem Alkohol und Nr. III aus 27,6 Teilen Stearinsäure, 5,2 Teilen Ölsäure und 90 Teilen 95%igem Alkohol. Zur Bereitung von Lösung III wird die Stearinsäure bis zum Schmelzen erhitzt, dann die bis zum Siedepunkt erhitzte Ölsäure zugegeben und das Ganze schließlich mit heißem Alkohol bis zum Erkalten geschüttelt oder gerührt. Es muß gleichmäßige Lösung erfolgt sein. Nun werden die bis zum Sieden erhitzten

1) Pharm Journ. 1902, Nr. 1660; d. Pharm. Ztg. 1902, 355.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1902, Nr. 9 und 10; Pharm. Ztg 1903, 877.

Lösungen II und III schnell gemischt und bis zum Erkalten gerührt, wodurch eine dicke alkoholische Lösung von Kaliumoleostearinat entsteht. Dieselbe wird durch Erwärmen verflüssigt, mit 1200 Teilen kochenden Wassers verdünnt, tüchtig durchgeschüttelt und möglichst schnell mit der kochend heißen Lösung I gemischt. Man rührt bis zum Erkalten und erhält so eine crêmeartige Masse, die kalt mit 1200 Teilen heißen Wassers nochmals aufgerührt und dann erkalten gelassen wird. Auf einem entsprechend feinen Tuch wird der Niederschlag von Zinkoleostearat nun gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende kein Kaliumacetat mehr und neutrale Reaktion zeigt, und dann vorsichtig getrocknet. Der erhaltene Trockenkuchen ist schließlich noch fein zu pulvern. — In analoger Weise lassen sich auch die entsprechenden Salze und Metalle z. B. Kupfer und Blei darstellen. Oleopalmitate werden in gleicher Weise hergestellt, nur wendet man an Stelle der vorgeschriebenen Stearinsäure 29,3 Teile Palmitinsäre an. Die so gewonnenen fettsauren Salze lassen sich leicht mit fast allen dermatologisch wertvollen Arzneimitteln mischen.

*Über das Vorkommen freier Oxalsäure im Pflanzenreich* berichteten Mörner und Vertergsen [1]). Sie fanden in einem dunklen und kühlen Keller zufällig einen weißen baumwolleähnlichen Pilz, Hyphen bombicina Persoon, dessen Saft einen scharfen sauren Geschmack hatte. Daraus wurden wohl ausgebildete farblose Krystalle von stark saurem Geschmack erhalten, die Congopapier blau färbten. Das wässerige Extrakt des Pilzes wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung vom Wasser getrennt, eingedampft, der Rückstand mit Wasser erwärmt und filtriert, wobei eine geringe Menge harzartiger Masse zurückblieb. Aus dem Filtrate schieden sich große Krystalle aus, die kein Kalium enthielten und beim Verbrennen keinen Rückstand hinterließen. Beim Zusatz einer Kalklösung zur Lösung der Krystalle fiel Calciumoxalat aus. Die vom Äther getrennte wässerige Lösung enthielt Monokaliumoxalat mit etwas Magnesium- und Natriumsalz, kein Calcium. Der Saft enthielt also neben freier Oxalsäure Monokaliumdioxalat, welches viel größere Azidität als das gewöhnlich vorkommende Monokaliumoxalat besitzt.

Zur Kenntnis der *Barymoxalate* liefert E. Groschuff [2]) verschiedene Beiträge. Das wasserreiche Hydrat $BaC_2O_4 + 3^1/_2H_2O$, mikroskopisch kleine, zugespitzte feine Nadeln, erhält man am sichersten durch langsames Zufügen einer konzentrierten Lösung von 1 Teil Ammoniumoxalat zu einer ebenfalls konzentrierten Lösung von 2 Teilen $BaCl_2$ bei 0°. — Das Dihydrat $BaC_2O_4 + 2H_2O$ gewinnt man am besten durch langsames Zersetzen des sauren Oxalates $BaC_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$ mit Wasser bei Zimmertemperatur nach der Gleichung: $(BaC_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O) + \text{Aqua} = (BaC_2O_4 + 2H_2O) + H_2C_2O_4 + \text{Aqua}$. Zur vollständigen Zersetzung muß das Wasser öfter erneuert werden bis zum

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. Nr. 5. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34. 3318.

Schwinden der saueren Reaktion. Das Halbhydrat $BaC_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$ entsteht oberhalb 50° bei allen Reaktionen, welche neutrales Oxalat erwarten lassen. — Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen der Hydrate auf 140—150°; es geht durch Wasser leicht in Halbhydrat über. Beide bilden schräg abgeschnittene und sonst regelmäßige, vierkantige Prismen. Saure Baryumoxalate sind in der Literatur bekannt: Dihydrat $BaC_2O_4 . H_2C_2O_4 + 2H_2O$, Monohydrat $BaC_2O_4 . H_2C_2O_4 + H_2O$ und das wasserfreie Salz $BaC_2O_4 . H_2C_2O_4$, welche bereits alle ziemlich eingehend untersucht sind.

*Darstellung, Reinigung und Prüfung des Cerium oxalicum* behandelte eine Arbeit von R. Böhm [1]), aus welcher zunächst hervorgeht, daß das sogen. Cerium oxalic. medicinale des Handels nur zum Teil aus Cer besteht, daneben aber die Oxalate aller übrigen seltenen Erden enthält. Verf. hat deshalb ein Verfahren zur Reinigung dieses Präparates ausgearbeitet und des weiteren das chemische Verhalten des Cers, sowie die Reaktionen der Ceri- und Cerosalze näher beschrieben. Für die Prüfung des Ceroxalates empfiehlt er in erster Linie die Glühprobe, wobei dasselbe sich nur gelblich färben darf. Weiterhin hält Böhm die quantitative Bestimmung des Oxalats $Ce_2(C_2H_2O_4)_3 + 9H_2O$ bezw. des Cers für unbedingt notwendig. Durch Auflösen des Oxalats in Salz- oder Salpetersäure kann man ferner spektralanalytisch auf Didym prüfen und durch entsprechende Reagentien Kupfer, Wismut, Eisen, Aluminium u. s. w. eventuell nachweisen.

In einer zweiten Arbeit gibt Verf. [2]) eine Übersicht über die Literatur, soweit sie sich auf die qualitative und quantitative Prüfung des oxalsauren Cers bezieht und schlägt zur Aufnahme in das Arzneibuch eine zweckentsprechende Fassung der Prüfungsvorschrift des Ceroxalats vor.

*Über die Haltbarkeit von Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen;* von Dupré jun. und A. v. Kupffer [3]). Im vergangenen Jahre hat Wagner die Einführung einheitlicher Titersubstanzen vorgeschlagen und als Titersubstanz für alkalimetrische und oxydimetrische Zwecke Kaliumtetroxalat, und als Titersubstanzen für oxydimetrische Zwecke Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat empfohlen. Verff. haben sich mit beiden Titersubstanzen eingehender beschäftigt und ganz besonders auf ihr Verhalten beim Aufbewahren geprüft. Nach ihren Untersuchungen sind Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat schwierig chemisch rein darzustellen; weder Handels- noch selbst hergestellte, mehrfach umkrystallisierte Präparate erreichen den erforderlichen Reinheitsgrad. Es finden sich Differenzen von + 0,75 bis — 2%. Die Haltbarkeit des Kaliumtetroxalates läßt sehr viel zu wünschen übrig; nur ein einziges selbst bereitetes Präparat zeigte sich beständig, die sonst noch untersuchten 4 Proben wiesen während einer Beobachtungsdauer

1) Pharm. Ztg. 1902, 297. 2) Pharm. Ztg. 1902, 737.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 352.

von etwa 3 Monaten mehr oder weniger große Abnahmen auf, bis zu 2 %. Das Natriumoxalat ist als beständig anzusehen, die geringen Differenzen betrugen bis zu 0,2 %; leider ist es aber ebenso schwierig chemisch rein darstellbar wie Kaliumtetroxalat.

*Nachweis der Bernsteinsäure;* von C. Neuberg [1]). Die übliche Methode des Nachweises der Bernsteinsäure durch Reindarstellung derselben und Identifizierung durch Schmelzpunkt oder Überführung in das charakterische Bleisalz versagt bei geringen Mengen. Verf. empfiehlt deshalb die überaus empfindliche Pyrrolreaktion, die noch 0,0006 g Bernsteinsäure nachweisen läßt. Man engt die auf Bernsteinsäure zu untersuchende Flüssigkeit nach Zusatz von einigen ccm Salmiakgeist im Reagenzglase auf etwa 1 ccm ein, fügt dann etwa 1 g käuflichen Zinkstaub hinzu und glüht. Die entweichenden Dämpfe färben bei Anwesenheit von Bernsteinsäure, deren Menge entsprechend, Fichtenspäne hell- oder dunkelrot, wenn diese mit starker Salzsäure befeuchtet in die Reagenzglasöffnung gehängt werden. Dabei ist zu beachten, dass man die Fichtenspäne erst nach der Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks in die Gläser einführt, um eine Neutralisation der Salzsäure zu vermeiden. Ist die Bernsteinsäure nicht als freie Säure, sondern an Metall gebunden vorhanden, so gelingt der Nachweis auch ganz sicher, wenn man zu der mit Ammoniak auf ein kleines Volumen eingeengten Flüssigkeit vor der Zugabe des Zinkstaubes einige Krystalle von phosphorsaurem Ammonium hinzusetzt. Diese Prüfung auf Bernsteinsäure ist außerordentlich empfindlich und durchaus charakteristisch, so lange keine Substanzen zugegen sind, die gleichfalls die Fichtenspanreaktion geben, wie Albumin, Hämin und Indolderivate, von denen sich jedoch die Bernsteinsäure leicht trennen läßt.

*Dimethylentartrat.* Man läßt gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Weinsäure unter Anwendung eines von Salzsäure verschiedenen Kondensationsmittels einwirken. Beispielsweise werden 7 kg Weinsäure mit 3 kg polymerem Formaldehyd auf 140 bis 150 ° solange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Das Reaktionsprodukt wird bei etwa 60 ° mit 15 kg Schwefelsäure versetzt. Da hierbei Erwärmung eintritt, so ist es, um Verkohlung der Masse zu vermeiden, geboten, die Temperatur nicht über 80 ° steigen zu lassen. Der völlig erkaltete Sirup wird alsdann zur Abkühlung mit Eis versetzt, worauf sich die Verbindung abscheidet, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Das Dimethylentartrat bildet feine Nadeln, die bei 120 ° glatt und ohne Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist flüchtig und siedet unzersetzt bei 296 °. In Wasser ist sie in der Wärme leicht löslich, jedoch unter Abspaltung von Formaldehyd, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich und daraus umkrystallisierbar. Durch schwache Sodalösung wird die Verbindung schon bei Bluttemperatur gespalten, gegen Säure ist sie beständiger. Sie soll

1) Ztschr. f. physiol. Chem 1901, 574.

therapeutische Anwendung finden. D. R.-P. 130346. Chem. Fabr. auf Akt. vorm. E. Schering, Berlin.

*Eine neue Methode zur Darstellung von Zitronensäure* wird von J. Ohl [1]) auf folgende Beobachtungen gegründet: Wenn man eine konzentrierte Chlorcalciumlösung mit einer Natriumcitratlösung mischt, so fällt zunächst ein Niederschlag aus, der sich aber wieder löst. Agitiert man jedoch kräftig, so scheidet sich in der Kälte amorphes, beim Erhitzen aber krystallinisches Tricalciumcitrat aus: $3 CaCl_2 + 2 Na_3C_6H_5O_7 = Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 6 NaCl$. Durch Auswaschen kann dasselbe sehr leicht von der Chlornatriumlösung befreit werden; ebenso leicht lässt sich ein etwaiger Überschuß von Chlorcalcium entfernen. Das Tricalciumcitrat wird dann wie üblich durch Schwefelsäure zersetzt. In der Praxis wird zunächst der rohe, ca. 50%ige Zitronensaft mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt, die Mischung 24 Stunden stehen gelassen, filtriert und mit der berechneten Menge konzentrierter Chlorcalciumlösung versetzt. Man fügt dann nach und nach die entsprechende Menge Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit neutralisiert ist (gegen Lakmus zu prüfen), erhitzt dann und bringt den gebildeten Niederschlag auf ein Filter, um ihn gut auszuwaschen. Der Filterinhalt wird nun in geeigneten Gefäßen mit der zur Saturation ausreichenden Menge reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,7) versetzt und nach und nach zum Sieden erhitzt, damit die Zersetzung und Saturation vollkommen vor sich geht. Darauf wird das gebildete Calciumsulfat abfiltriert und das im Filtrat noch gelöste Calciumsulfat durch Erhitzen vollends ausgeäfllt. Die nunmehr gipsfreie bräunliche Flüssigkeit wird mit (vorher von Phosphaten befreiter) Tierkohle (etwa 20% des in Arbeit genommenen Succus) etwa 5 Minuten gekocht und nach vollkommener Entfärbung filtriert. Man dampft dann zur Kristallisation ein und läßt in Holzbottichen kristallisieren, wobei rein weiße Kristalle erhalten werden. Dieses Verfahren soll fast theoretische Ausbeuten und ein sehr reines Präparat liefern.

A. Wölk [2]) studierte die *Einwirkung von Brom und Kaliumpermanganat auf Zitronensäure* und kam zu folgenden Ergebnissen: 1. Zitronensäure wird bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 109° von Brom nicht in merkbarer Weise angegriffen. 2. Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Zitronensäure mit oder ohne Zusatz von Mineralsäuren. Bei dieser Oxydation entsteht als primäres Produkt Acetondikarbonsäure: $C_6H_8O_7 + O = C_5H_6O_5 + CO_2 + H_2O$, die sich nach und nach, rascher aber beim Erhitzen, in Aceton und Kohlensäure spaltet: $C_5H_6O_5 = C_3H_6O + 2 CO_2$. Als sekundäres Oxydationsprodukt entsteht Oxalsäure. 3. Acetondikarbonsäure gibt in alkoholischer Lösung mit Jod-Jodkalium Jodoform. 4. In wässeriger Lösung wird die Zitronensäure von den Hydroxyden $R(OH)_3$ ($R = Mn^{III}, Fe^{III}$,

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1666; d. Pharm. Ztg. 1902, 529.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, 41, 77.

$Co^{III}$, $Ni^{III}$) und ferner von Mangansuperoxyd oxydiert, wobei Acetondikarbonsäure entsteht. Abweichend aber verhält sich die Zitronensäure gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd. 5. Die Stahresche Zitronensäurereaktion beruht darauf, dass die bei der Oxydation entstandene Acetondikarbonsäure mit Bromwasser unter Bildung einer weißen Ausscheidung von Pentabromaceton $C_3HBr_5O$ gespalten wird.

*Zur Unterscheidung des Eisencitrats von Kaliumeisentartrat* löst man nach Angabe von Paolo Fiora [1]) das Salz in Wasser und fügt einige Tropfen einer 10%igen Silberlösung hinzu. Der sich sofort bildende Niederschlag verteilt sich im Falle des Citrates durch Schütteln, während derselbe beim Tartrat bestehen bleibt und sich nach und nach vermehrt. Die Citratlösung verändert sich nicht, sobald sie an einem dunklen Orte aufbewahrt wird, während die Farbe der Tartratlösung verblasst und der Niederschlag sich infolge Bildung von metallischem Silber schwärzt.

*Darstellung von Methylencitronensäure.* D. R.-P. Nr. 129255 für Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin. Die nach dem Verfahren des Patentanspruchs dargestellte Methylencitronensäure, welche therapeutische Verwendung finden soll, schmilzt bei 208°. Sie ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Gegen Säuren ist die wässrige Lösung ziemlich beständig, empfindlicher ist die Verbindung gegen kohlensaure und kaustische Alkalien. Es kommt ihr folgende Konstitution zu:

$$\begin{matrix} HOOC-CH_2 \\ HOOC-CH_2 \end{matrix}\Big\rangle CO \Big\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle O$$

Aus der Methylencitronensäure lassen sich therapeutisch wertvolle Salze darstellen, wie z. B. das Silbersalz, Quecksilbersalz, Magnesiumsalz, Hexamethylentetraminsalz. Das letztere ist leicht löslich in Wasser im Gegensatz zur Methylencitronensäure. Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure, darin bestehend, daß man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Citronensäure mit oder ohne Kondensationsmittel einwirken läßt [2]).

## g. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen.

*Synthese des (inaktiven) Lysins.* Das Lysin ist ein wichtiges Spaltungsprodukt vieler Proteïnstoffe. E. Fischer und Weigert [3]) haben dasselbe auf folgende Weise synthetisch erhalten: Der von Blank beschriebene $\gamma$-Cyanpropylmalonester $NC.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$ erleidet durch salpetrige Säure dieselbe Verwandlung, welche Victor Meyer für die Monoalkylacetessigester aufgefunden hat. Unter Austritt von einem Carboxäthyl entsteht nämlich der $\alpha$-Oximido-$\delta$-cyanvaleriansäureäthylester $NC.CH_2.CH_2.CH_2.C(:N.OH).COOC_2H_5$. Wird diese Verbindung mit Alkohol und Natrium reduziert, so bildet sich in verhältnismäßig glatter

1) Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1901, 1274.
2) Pharm. Ztg 1902, 231. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 3772.

Weise die α-, ε-Diaminocapronsäure $H_2N.CH_2.CH_2,CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$. Das synthetische Produkt hat die grösste Ähnlichkeit mit dem natürlichen Lysin, wie der Vergleich verschiedener Salze, sowie der Benzoyl- und Phenylcyanat-Verbindungen zeigte. Es unterscheidet sich davon nur durch die optische Inaktivität und kleine Differenzen in den Schmelzpunkten der Derivate. Es war deshalb sehr wahrscheinlich, dass die künstliche Diaminosäure die racemische Form des Lysins sei. Um den endgültigen Beweis dafür zu liefern, haben E. Fischer und Weigert die natürliche Base durch Erhitzen mit Salzsäure auf 165 bis 170° racemisiert und konnten dann keinen Unterschied zwischen ihr und dem künstlichen Produkt mehr feststellen. Durch das Resultat der Synthese wird somit der definitive Beweis für die Richtigkeit der schon jetzt üblichen Strukturformel des Lysins, in der die Stellung der Carboxyls noch unsicher war, geliefert.

*Die Oxydation des Lysins.* Dem von Drechsel entdeckten Lysin muss man zweifellos eine wichtige Rolle im Stoffwechsel der Pflanzen, wie der Tiere zuerteilen. Eine genaue Kenntnis der verschiedenen Zersetzungsprodukte, welche das Lysin liefern kann, ist daher sehr erwünscht. G. Zickgraf [1]) hat nun einige Oxydationsprodukte des Lysins näher untersucht. Als Oxydationsmittel benützte er das zuerst von Steudel eingeführte Baryumpermanganat. Er konnte als Oxydationsprodukte isolieren: Cyanwasserstoff, Normal-Brenzweinsäure, Oxalsäure und eine Verbindung, die höchst wahrscheinlich Glutaminsäure ist.

*Beitrag zur physiologischen Wirkung der organischen Ammoniumjodide und -polyjodide.* Nach Mitteilungen von Rosenbach hat das Tetramethylammoniumtrijodid $(CH_3)_4NJ_3$ günstige klinische Resultate bei Anwendung kleiner Mengen bei Wundbehandlung an Stelle von Jodoform erzielt. C. Jacoby [2]) hat diese Verbindung auf ihre physiologische Wirkung bei Tieren geprüft und gefunden, daß dieselbe sowohl die Wirkung des Curare, wie die des Muscarins in sich vereinigt und in mäßigen Gaben schon giftig wirkt. — Ähnliche Erscheinungen zeigt auch das Tetramethylammoniumjodid, doch tritt die Muscarinwirkung hier stark zurück. Dasselbe ist der Fall beim Valeryl- (Valearin) und Isoamyltrimethylammoniumchlorid (Amylarin). Versuche mit Tetraäthylammoniumtrijodid ergaben, daß demselben, im Gegensatz zur Methylverbindung, die Muscarin- und Curarewirkung fehlten, dagegen die auf Abspaltung von Jod beruhende lokale Wirkung ebenso stark, wie bei der Methylverbindung vorhanden war. Das Präparat wird von Rosenbach klinisch geprüft.

### h. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsarten).

(Siehe auch Abschnitt VI unter: Fette und Öle.)

*Gemischte Glyceride aus tierischem Fette* hat Hansen [3]) aus

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 3401. 2) Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen 1902, 108. 3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 93.

Hammel- und Rindstalg nach Abpressen der flüssigen Glyceride und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther dargestellt. Er erhielt dabei ein Glycerid vom konstanten Schmelzpunkte 62,5 ° C, der Verseifungszahl 195,65 und dem Schmelzpunkte der Fettsäuren 64 ° C. Hiernach mußte es Distearopalmitin sein. Aus den im Äther gelöst gebliebenen Anteilen wurde noch Dipalmitostearin, Dipalmitooleïn und Stearopalmitooleïn isoliert. Für diese ergaben sich folgende Konstanten:

| | Schmelzpunkt: | Verseifungszahl: | Jodzahl: |
|---|---|---|---|
| Dipalmitostearin . . . | 55 ° C. | 200,2 | — |
| Dipalmitooleïn . . . . | 48 ° C. | 202,7 | 30,18 |
| Stearopalmitooleïn . . | 42 ° C. | 195,0 | 29,31 |

Entgegen früheren Angaben hat K. Dieterich [1]) festgestellt, daß *fette Öle* ein ziemlich beträchtliches *Lösungsvermögen für Kohlensäure* besitzen. Sowohl gasförmige als auch feste Kohlensäure lösen sich leicht in fetten Ölen wie z. B. Mandelöl, Olivenöl, Leinöl oder Ricinusöl.

*Zur qualitativen Prüfung von Fetten auf Oxysäuren* verfährt Lidow [2]) auf folgende Weise: In ein verschließbares Röhrchen wird eine abgewogene Menge, etwa 5 g, Fettsäure, chemisch reine Palmitinsäure, Fettsäure aus Leinöl oder technisch reine Stearinsäure ohne Gehalt an Oxysäuren und das zu untersuchende Fett in einer Menge von 12—60 % der Fettsäure gebracht und das Gemisch im Paraffinbade auf 200—250 ° C. erhitzt. Gleichzeitig wird ein gleiches Röhrchen mit der gleichen Menge Fettsäure erhitzt. Der Gehalt an freier Fettsäure des zu untersuchenden Fettes wird besonders bestimmt und muss bei der Berechnung berücksichtigt werden. Nach zwei bis vier Stunden wird das Reaktionsprodukt in heißem Alkohol gelöst und mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge titriert. Enthält das Fett Oxysäuren, so tritt eine Esterifizierung mit der Fettsäure ein und der Verbrauch an Kalilauge wird dadurch geringer als in dem Kontrolröhrchen ohne Fett sein. Zur quantitativen Bestimmung ist das Verfahren nicht geeignet, weil es von Nebenumständen beeinflußt wird. Zur qualitativen Prüfung leistet es gute Dienste.

J. Klimont [3]) brachte eine vorläufige Mitteilung über die *Zusammensetzung der Kakaobutter.* Es gelang ihm, durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton die Kakaobutter im wesentlichen in 3 Bestandteile zu zerlegen. Zunächst in einen hochschmelzenden Anteil (Jodzahl = 0), welcher aus einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure-Triglyzerid bestand. Sodann in ein zwischen 31—32 ° schmelzendes Fett, welches aus Aceton in warzenförmigen Drusen krystallisiert, die empirische Zusammensetzung $C_{55}H_{104}O_6$, eine Verseifungszahl von 196,4 und eine Jodzahl von 28,9 zeigt. Es wurde als Palmitinsäure-Ölsäure-Stearinsäure-Triglyzerid $C_3H_5 . C_{16}H_{31}O_2 . C_{18}H_{33}O_2 . C_{18}H_{35}O_2$ erkannt. —

1) Helfenberger Annalen 1901. 2) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 332.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 2636.

Endlich wurde ein gemischtes Glyzerid erhalten, welches bei 26—27° schmilzt und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{51}H_{96}O_6$ zu haben scheint. — Ölsäuretriglyzerid konnte in der Kakaobutter nicht nachgewiesen werden.

*Über das Vorkommen des Oleodistearins in dem Fette der Samen von Theobroma Cacao;* von R. Fritzweiler [1]). Heise ist es zuerst gelungen, ein gemischtes Glyzerid aus natürlichen Fetten zu isolieren und durch die chemische Analyse seine Konstitution einwandsfrei nachzuweisen. Er hat sowohl in dem Mkányjifett von Stearodendron Stuhlmanni Engl., sowie in der Kokumbutter von Garcinia indica Choisy eine Verbindung gefunden, die sich in der Weise aufbaut, dass an einen Glyzerinrest ein Ölsäurerest und zwei Stearinsäurereste gebunden sind und die hiernach als Oleodistearin zu bezeichnen ist. Heise hat auch schon Versuche über das Vorkommen gemischter Glyzeride in der Kakaobutter und im Olivenöle angestellt, mußte sie aber abbrechen und hat dem Verf. die Fortsetzung der Versuche überlassen. Zu diesen benutzte Fritzweiler zunächst drei verschiedene Sorten von Kakaobutter. 250 g Kakaofett, in 150 ccm Äther und 150 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 150 ccm Alkohol versetzt und mit Filtrierpapier überdeckt, in einem Kolben sich selbst überlassen. Der erste Krystallanschuß (3,8 g) schmolz bei 56,5—59°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol lag der Schmelzpunkt unverändert bei 65—66,5°. Die Jodzahl betrug 3,95 und 3,85. Der zweite Krystallanschuß (18 g) schmolz bei 36,5—37,7° und lieferte schließlich fast 5 g eines bei 42,2—42,5° schmelzenden Körpers, der bei weiterem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Nach Herstellung größerer Mengen dieser Fraktion stieg der Schmelzpunkt noch weiter, um bei 44,5—45° unverändert zu bleiben. Der Fettkörper, der nach dem angegebenen Verfahren in Mengen bis zu 6% aus dem Kakaofette gewonnen werden kann, erwies sich als Oleodistearin. Die Verbindung war vollkommen neutral, ohne Geruch und hatte den von Heise eingehend beschriebenen doppelten Schmelzpunkt. Die von Hüblsche Jodzahl war 28,79 und 28,96, Verseifungszahl 189,1, Refraktometerzahl bei 40° = 45,6. Das Fettsäuregemisch wurde nach Farnsteiner in Stearinsäure und Ölsäure zerlegt. Die Stearinsäure schmolz bei 70° und hatte die Verseifungszahl 197,9. Die mit Hilfe der Bleisalze abgeschiedene flüssige Fettsäure hatte die Verseifungszahl 199,2, die Jodzahl 89,56 und 89,60. Die Versuche, aus den Mutterlaugen der beiden Säuren andere Verbindungen zu isolieren, wie Stearinsäure und Ölsäure zu erhalten, waren erfolglos.

*Zur Prüfung von Leberthran* teilte C. Bedall [2]) mit, daß ein sicher nicht verfälschter Leberthran die Kremelsche Identitätsreaktion, — Rosafärbung mit rauchender Salpetersäure — nicht

---

1) Arb. a. d. Kais. G.-A. 1902, XVIII, 371.
2) Pharm. Centralh. 1902, 118.

gab, sondern eine deutliche und dauernde Braunfärbung lieferte. Ein frischer von derselben Firma bezogener Thran lieferte dagegen die Rosafärbung sehr deutlich, besonders wenn die Reaktion nicht in einem Reagenzglase, sondern mit 30 Tropfen Thran und 3 Tropfen Säure auf einem Uhrglase ausgeführt wurde. Verf. ist deshalb der Ansicht, daß möglicherweise ein älterer Leberthran eine andere Reaktion gibt als frischer. — Nach einem ungenannten Verfasser[1]) tritt dagegen die Reaktion bei allen Thransorten, hellen sowohl wie dunklen, ein, wenn man 2 Tropfen Thran mit einem Glasstabe mit einer ganz geringen Menge möglichst starker Salpetersäure mischt und das Uhrglas auf eine weiße Unterlage stellt.

Nach Edw. Dowzard[2]) ist eins der besten *Kriterien für die Echtheit eines Leberthrans* die Bestimmung der Refraktometerzahl, wobei zu beachten ist, dass norwegischer Thran höhere Werte gibt, als neufundländer Thran. Bei den vom Verf. ausgeführten Bestimmungen wurde als Normalöl ein gegen Glyzerin eingestellter Leberthran herangezogen und gefunden, daß bei norwegischem Thran die Refraktometerzahl zwischen + 44 und + 48 lag, bei neufundländer zwischen + 42 und + 44,5. Man kann also sagen, daß jeder Thran, der eine höhere Zahl als + 44,5 zeigt, norwegischer Herkunft ist.

S. Fokin[3]) untersuchte von neuem die *Zusammenstellung des Leinöls.* Darnach besteht dasselbe hauptsächlich aus Leinölsäure, sodann aus 22—25 % Linolensäure und etwa 5 % fester Fettsäuren. Die Leinölsäure aus dem Leinöl und die aus anderen Ölen, z. B. dem Baumwollsamenöl, dem Sesam- und Sonnenblumenöl sind nicht identisch, sondern isomer. Die Tetrabromstearinsäure aus den letzteren schmilzt bei 114—116°, dagegen die aus der Leinölsäure des Leinöls dargestellte bei 98—101°.

*Über die Zusammensetzung des menschlichen Fettes;* von Hermann Jaeckle[4]). Verf. hat möglichst eingehende Analysen des normalen menschlichen Fettes ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen. Das Fett des erwachsenen Menschen besteht im wesentlichen aus den einfachen Glyzeriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Außer geringen Spuren von niedrigen Fettsäuren konnten keine anderen Säuren nachgewiesen werden. Die chemische Zusammensetzung des Fettes ist sehr weitgehenden individuellen Schwankungen unterworfen. In den ersten Lebensmonaten des Kindes zeigt das Fett desselben gegenüber dem Fett des Erwachsenen sehr charakteristische Unterschiede in dem viel höheren Gehalte an niedrigen Fettsäuren und dem geringeren Gehalte an Ölsäure. Ein Einfluß des Ernährungszustandes des Individuums auf die chemische Zusammensetzung des Fettes konnte nicht beobachtet werden. Das Fett der Lipome unterscheidet sich

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1902, Nr. 21.
2) Chem. and Drugg. 1902, Nr. 1157; d. Pharm. Ztg. 1902, 269.
3) Chem.-Ztg. 1902, 26, 581.
4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, XXXVI, 51.

im allgemeinen nicht wesentlich von dem Fett aus dem normalen, Unterhautzellgewebe. Es darf aber als wahrscheinlich hingestellt werden, daß der Lecithingehalt des Fettes in sehr stark entwickelten Lipomen beträchtlich herabgesetzt wird. Das Fett kann durch pathologische Prozesse außerordentlich weitgehende Veränderungen erfahren. Es konnte die Beteiligung von Kalkseifen bei dem Verkalkungsprozeß beobachtet werden.

*Russisches Lanolin;* von Kl. Lomidse[1]). In Rußland befinden sich im Süden und Südwesten eine Anzahl Wollwäschereien, die das Waschwasser entweder garnicht oder zu Pottasche verarbeiten. Erst in jüngster Zeit stellt die Moskauer Firma W. K. Ferrein Lanolin her. Das russische Lanolinum anhydricum gab bei der Untersuchung folgende Zahlen: Spez. Gew. 0,912 bei 50° C., Schmelzpunkt 40—41,5° C., Erstarrungspunkt 39,8—38° C., Polarisation + 8,8 bei einer Temperatur von 52 bis 48° C., Brechungskoeffizient n = 1,238, Säurezahl 4,31, Verseifungszahl 127, Hehnersche Zahl 91,4, Reichert-Meisslsche Zahl 6,16, Jodzahl 15. Asche 0,078, Wasser 26,68%. Chlor und Ammoniak wurden nicht gefunden; die Reaktion war vollständig neutral.

*Über die Darstellung des sterilen Lanolins;* von Homeyer[2]).

*Darstellung von haltbaren Brom- und Jodfetten.* Anstatt die Chlorjod- oder die Chlorbromverbindungen auf die Öle und Fette einwirken zu lassen, um die bekannten Brom- oder Jodfette zu erhalten, kann man auch in die Öle oder gelösten Fette Jod- oder Bromwasserstoff in Mengen einleiten, die zur Bildung der theoretisch möglichen höchst gejodeten oder gebromten Verbindung unzureichend sind. Bedingung bei diesem Verfahren ist Arbeiten bei niederer Temperatur und gemäßigtes Einleiten der Säure. Verdünnungsmittel, wie Alkohol und Äther, können in manchen Fällen mit Vorteil angewendet werden. Beispielsweise wird in 10 kg Sesamöl unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 5—10° gasförmige Jodwasserstoffsäure eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 1,10 kg beträgt. Das erhaltene Rohprodukt liefert, in üblicher Weise gereinigt, ein jodiertes Öl vom Aussehen des Sesamöles mit einem Gehalte von 10% Jod. D. R.-P. 135835. E. Merck, Darmstadt.

*Lipiodol und Lipobromol* nennt Lafay[3]) Jod- bezw. Bromöle, welche an Stelle der entsprechenden Alkaliverbindungen Anwendung finden sollen. Über die Darstellung derselben ist nichts mitgeteilt. Das Jodöl soll ziemlich farblos sein, 40% Jod enthalten und ohne jede Schmerzempfindung oder Zeichen von Jodismus subkutan angewendet werden können. Das Bromöl mit $33\frac{1}{3}$% Brom bildet eine klare, fast farblose Flüssigkeit, die bei + 10° dick wird und nach Mohnöl riecht, aus dem es dargestellt wird. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Äther, Benzin, Chloro-

1) Farm. Journ. 1901, 487; Chem. Ztg. 1902, Rep. 43.
2) Apoth. Ztg. 1902, 38.
3) Nouv. Remèd. 1902, Nr. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 460.

form usw., reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Es soll per os und in Form subkutaner Injektionen Anwendung finden, wobei 1 g etwa 0,5 g Bromkalium entspricht.

*Fettverbindung mit Jod und Schwefel.* Man behandelt Fette oder Öle, z. B. Sesamöl, zunächst mit Jod und Schwefelwasserstoff, reinigt dann das Reaktionsprodukt und scheidet hierauf die neuen Verbindungen ab. Das Jod- und schwefelhaltige Derivat des Sesamöles ist ein gelblich-braunes Öl, löslich in Benzol, Äther und Ligroïn mit gelblicher Farbe. Jod und Schwefel sind so fest in der Molekel gebunden, daß sie durch gewöhnliche Reagenzien nicht nachgewiesen werden können. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen über freier Flamme unter Freiwerden von violetten Joddämpfen und soll ein wertvolles Heilmittel darstellen. Amer. Pat. 696900. O. Degener, übertragen auf die Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld[1]).

## i. Cyanverbindungen.

*Darstellung von Blausäure bezw. Cyanalkalien.* D. R.-P. No. 132999 von Dr. Louis Roeder in Wien und Dr. Heinrich Grünwald in Ober-Laa, Wien. Zur Gewinnung von Blausäure bezw. Cyanalkalien leitet man 1 Mol. Stickoxydul und 2 Mol. Ammoniak über im Überschuß vorhandene, hellrot glühende Kohle, Koks oder dergl. kohlenstoffhaltige Materialien und verarbeitet die so entstehende Blausäure gegebenenfalls direkt auf Cyanalkalien.

*Darstellung von Cyanalkalien.* D. R.-P. No. 134102 von Dr. Louis Roeder und Dr. Heinrich Grünwald in Ober-Laa bei Wien. Cyanwasserstoff oder ein Gemisch desselben wird mit Kohlensäure oder anderen gegenüber Alkalikarbonaten indifferenten Gasen über ein Alkalikarbonat geleitet, das auf eine Temperatur erhitzt ist, die unter dem Schmelzpunkt des erwähnten Alkalikarbonats, jedoch über demjenigen des herzustellenden Cyanids liegt, zum Zwecke, das Cyankali schon während des Prozesses seiner Bildung in geschmolzenem Zustande vom überschüssigen Alkalikarbonat trennen zu können[2]).

*Zur Gewinnung von Kalium- und Natriumcyanid* aus schwachen Lösungen und schlammigen Laugen der Cyanidmühlen gibt man nach dem amerikanischen Patente No. 687258 zu diesen Lösungen die Lösung eines löslichen Zinksalzes und scheidet den körnigen Niederschlag von Zinkcyanid von der Lösung. Dann läßt man auf denselben die Lösung von etwa 2,5 T. Natriumhydroxyd und 1 T. Calciumhydroxyd auf 1 T. Zink des Niederschlags einwirken, gibt die Lösung eines Alkalisulfides hinzu und entfernt aus der das gewünschte Alkalicyanid enthaltenden Lösung das entstandene Zinksulfid[3]).

*Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs* schlägt Archetti[4]) vor, ein bestimmtes Volumen der Lösung in einem Erlenmeyerschen

1) Chem.-Ztg. 1902, 359. 2) Pharm. Ztg. 1902, 860.
3) Chem.-Ztg. 1901, 1142. 4) Ebenda 1902, 555.

Kolben mit einer gewogenen Menge von überschüssigem Quecksilberchlorür zu schütteln und dann die Flüssigkeit zu filtrieren. Man erhält auf dem Filter ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberchlorür, aus dem das Quecksilber durch verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spez. Gew. 1,4 und ½ Vol. Wasser) herausgelöst wird. Das zurückgeblieben Quecksilberchlorür wird gewaschen und gewogen. Die Differenz der beiden Gewichte multipliziert mit 56 und dividiert durch 471 ergibt die Menge des vorhanden gewesenen Cyanwasserstoffs. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $Hg_2Cl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl + Hg$.

*Zur Bestimmung von Cyanid neben Chloriden* benutzt Gatehouse[1]) folgende Methode, die darauf beruht, daß beim Zusatz der doppelten Menge Silberlösung, die zur Bildung des Doppelcyanides genügt, ein Niederschlag von Silbercyanid entsteht. Man misst eine bestimmte Menge der Cyanidlösung ab und titriert mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht. Dann setzt man der Lösung dasselbe Volumen Silberlösung nochmals zu. Von da ab wird dann das Silbernitrat zur Fällung des Chlorids verbraucht. Der Endpunkt der Reaktion wird durch Kaliumchromat, wie gewöhnlich, kenntlich gemacht.

*Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten nebeneinander.* Da das cyansaure Silber in verdünnter Salpetersäure löslich, Cyansilber dagegen unlöslich ist, so geht die Bestimmung nach E. Victor[2]) leicht in folgender Weise: Zweimal je 10 ccm der 10 % cyanid- und cyanathaltigen Lösung werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit einem Überschusse von Zehntelnormal-Silbernitratlösung, außerdem der Inhalt des einen Kölbchens mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und hierauf in beiden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert von dem Silberniederschlage ab und titriert den Silberüberschuß in 25 ccm des Filtrates in salpetersaurer Lösung mit Rhodanammonium. Aus der Differenz des Rhodanverbrauches der beiden Lösungen berechnet man den Gehalt an Cyansäure.

*Zur Bestimmung des Senföles* gibt Roeser[3]) folgende Methode: 5 ccm einer Lösung von 1 g Öl in 95 %igem Alkohol zu 100 ccm werden in einem 100 ccm-Meßkolben mit 10 ccm Ammoniak und destilliertem Wasser gemischt, dann 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung zugesetzt und öfters geschüttelt. Nach 24 Stunden wird mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und 50 ccm mit 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kaliumcyanidlösung versetzt und darauf der Cyanidüberschuß mit Silberlösung unter Zusatz von 8 Tropfen einer schwach ammoniakalischen Kaliumjodidlösung 1 : 20 titriert. Verdoppelt man die Anzahl der verbrauchten ccm und multipliziert sie mit 17, so erhält man die Anzahl mg des in Sulfid verwandelten Silbernitrates, durch Multiplikation mit 0,7294 die Menge des

1) Chem.-Ztg. 1901; Rep. 331.
2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1901, 41, 462.
3) Chem.-Ztg. 1902; Rep. 132.

Silbersulfides und durch weitere Multiplikation mit 0,4301 erhält man die Menge des Senföles. Man erhält den Wert auch durch Multiplikation der Anzahl mg Silbernitrat mit 0,3137. Bei Pulvern, Senfmehlen, nimmt man 5 g und gibt sie in einen Kolben mit 60 ccm Wasser und 15 ccm 60 %igem Alkohol, destilliert nach zwei Stunden zwei Drittel der Flüssigkeit in einen Kolben von 100 ccm Rauminhalt, der 10 ccm Ammoniak enthält, über, setzt 10 ccm Silbernitratlösung zu und füllt zur Marke auf. Die Benutzung des Faktors 0,4301 statt des theoretisch für Allylsenföl geltenden 0,3992 beruht auf dem Gehalte des Senföles an Allylcyanid, der bis zu ungefähr 18 % ansteigen kann. Bei Aufstellung des Faktors ist ein mittlerer Gehalt von 7 % Allylcyanid angenommen.

*Durch Einwirkung von Kupferrhodanür auf Kaliumcyanid* entstehen nach Itzig[1]) folgende drei komplexe Verbindungen: I. $KCN, Cu_2(CN)_2 + H_2O$. — II. $2KCN, Cu_2(CN)_2$. — III. $4KCN, 2KCNS, Cu_2(CN)_2 + H_2O$. Bemerkenswert ist die Bildung der ersten Verbindung, die hier leicht entsteht und aus Kaliumcyanid und Kupfercyanür nicht erhalten werden konnte, und die Bildung des Rhodanocyanids III, welches als Kalisalz der Cuprorhodanocyanwasserstoffsäure aufgefaßt werden muß. Quecksilberrhodanid setzt sich mit Kaliumcyanid in der Weise um, daß 1 Mol. Quecksilbercyanid und 2 Mol. Kaliumrhodanid entstehen, von denen sich das Cyanid mit 1 Mol. Rhodanid zum komplexen Kaliumquecksilberrhodanocyanid $KHg(CN)_2CNS$ vereinigt. Hier kommt man also nur zu einem Rhodancyanid von bekanntem Typus.

## k. Harnsäure und Derivate derselben.

*Der Wert der bekannteren Harnsäure lösenden Mittel*, der anorganischen sowohl wie der modernen organischen Gichtmittel, wurde von A. Vicario[2]) experimentell (allerdings nur im Reagensglase) nachgeprüft, und zwar dadurch, daß er die Wasserlöslichkeit der zu diesem Zwecke besonders dargestellten Urate unter gleichen Bedingungen verglich. Dabei wurden sowohl die neutralen als auch die sauren Verbindungen zum Vergleich herangezogen, wenngleich man annehmen darf, daß die sogenannten neutralen Urate $(C_5H_2R_2N_4O_3)$ infolge ihrer Unbeständigkeit und schnellen Umwandlung in saure Salze bei der endgültigen Beantwortung der Frage kaum in Betracht kommen können. Die Löslichkeit der harnsauren Salze ist folgende:

(Siehe Tabelle auf der folgenden Seite.)

Diese Zahlen zeigen, daß von den gebräuchlichen anorganischen Gichtmitteln das Kaliumbikarbonat den entsprechenden Natrium- und Lithiumsalzen überlegen ist, da das Kaliumurat bei Körpertemperatur löslicher ist, als das der beiden anderen Alkalimetalle.

---

1) Chem.-Ztg. 1902; Rep. 37.
2) Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1902, XV, No. 6.

| 100 ccm Wasser lösen | bei + 18° g | bei + 37° g |
|---|---|---|
| Saures Calciumurat . . . . . . . . | 0,175 | 0,205 |
| Neutrales „ . . . . . . . . | 0,070 | 0,035 |
| Saures Kaliumurat . . . . . . . . | 0.152 | 0,290 |
| Neutrales „ . . . . . . . . | 2,320 | 2,553 |
| Saures Lithiumurat . . . . . . . . | 0,253 | 0,276 |
| Neutrales „ . . . . . . . . | 1,505 | 2,055 |
| Saures Natriumurat . . . . . . . . | 0,088 | 0,172 |
| Neutrales „ . . . . . . . . | 1,695 | 2,806 |
| Von organischen Salzen: | | |
| Äthylendiaminurat . . . . . . . . | 0,520 | 0,705 |
| Dimethylpiperazinurat . . . . . . | 5,370 | 6,086 |
| Lysidinurat . . . . . . . . . . . | 4,194 | 5,663 |
| Piperazinurat . . . . . . . . . . | 2,223 | 2,270 |
| Propylaminurat . . . . . . . . . | 0,285 | 0,426 |
| Urotropinurat . . . . . . . . . . | 0,633 | 2,200 |

Der Wert der angeführten organischen Gichtmittel ergibt sich ohne Weiteres aus der Tabelle. Sidonal, Uricedin, Lycetol und andere Komposita sind nicht besonders aufgeführt, da die schließlich gebildeten Urate von den in die Verbindungen eintretenden Nebenkomplexen garnicht beeinflußt werden. Sidonal bildet z. B. Piperazinurat, Uricedin Kaliumurat, Urosin Lithiumurat und Lycetol Dimethylpiperazinurat.

*Alloxan als Reagenz auf Eisenoxydulsalze, metallisches Zink und andere Metalle.* Liebig und Wöhler haben schon gezeigt, daß Alloxanlösungen durch Eisenoxydulsalzlösungen in Gegenwart von Ammoniak blau gefärbt werden. Da Alloxan nicht leicht im Handel zu erhalten ist, stellt M. Denigès [1]) das Reagenz folgendermaßen dar: Man bringt 2 g Harnsäure mit 2 ccm Salpetersäure von 40° B. zusammen. Nach vollendeter Reaktion, die unter Entwickelung von salpetriger Säure vor sich geht, beendet man die Umwandlung der Harnsäure in Alloxan durch Hinzufügen von 2 ccm destillierten Wassers und durch Erhitzen bis zur Klärung des Gemisches; dann füllt man auf 100 ccm auf. Einige Kubikcentimeter dieser Lösung geben mit einer Eisenoxydulsalzlösung und 1—2 Tropfen Natronlauge eine schöne, blaue Färbung, die in hellgelb übergeht in Folge der Umwandlung der Eisenoxydul- in Eisenoxydsalze. Aber auch zum Nachweise anderer Metalle läßt sich das Reagenz verwenden. Erwärmt man z. B. Zink mit 2 bis 3 ccm des Reagenzes, so entwickelt sich Wasserstoffgas, das im Entstehen das Alloxan in Alloxantin und die Salpetersäure in Ammoniumnitrat verwandelt, wodurch die Bildung von Purpursäure möglich ist. Letztere bildet purpursaures Zink und gibt dadurch zu einer gelben bis orangegelben Färbung der Lösung Veranlassung. Magnesium gibt eine karminrote, Kadmium eine granatapfelrote, Eisen eine gelbbraune, Nickel und Kobalt eine orangefarbene,

1) Bull. de la Soc. pharm. de Bordeaux, juin 1901.

Mangan ebenfalls eine karminrote Färbung, die aber weniger stark, wie die beim Magnesium ist. Auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge gehen diese Färbungen bei Zink und Kadmium in Karminrot, bei Magnesium in Violett, bei Mangan in Blauviolett, bei Eisen in Blau, bei Kobalt in Bordeauxrot, bei Nickel in Sepia, dann Dunkelrot über.

## l. Kohlensäurederivate.

*Darstellung von Chloralbromalharnstoff.* D. R.-P. No. 128462 von Kalle & Co. in Biebrich am Rhein. Durch Kondensation von 1 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Chloral und 1 Mol. Bromal bezw. den Hydraten dieser Substanzen gelangt man zu einer neuen Verbindung, dem Chloralbromalharnstoff. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß der gemischt substituirte Harnstoff und nicht ein Gemisch zweier verschiedener Harnstoffderivate entsteht. Beispielsweise werden 60 g Harnstoff, 299 g Bromalhydrat, 165,5 g Chloralhydrat entweder im Mörser so lange verrieben, bis Lösung erfolgt, oder langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade verflüssigt. Dieser Lösung werden entweder 100 g konzentrierte Salzsäure oder 10 g konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Nach einigem Stehen scheiden sich unter Erwärmung zunächst einzelne Krystalle ab, bis nach einigen Stunden die vorher blanke Lösung zu einer steinharten Masse erstarrt ist. Das Produkt wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Es stellt farblose, mikroskopisch kleine Krystalle dar, welche in Alkohol, Äther und Amylenhydrat leicht löslich sind. Alkalische Silberlösung wird durch Chloralbromalharnstoff augenblicklich reduziert [1].

*Über die Zusammensetung des Somnals;* von F. J. Homeyer [2]. Die Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, daß das Radlauer'sche Somnal, welches nach B. Fischer, „Die neueren Arzneimittel", nur eine Mischung von Chloralhydrat, Urethan und Alkohol darstellt, tatsächlich eine chemische Verbindung, das Chloral-Urethan enthält. Diese Verbindung, welche bei 103° schmilzt, hat die Formel $CCl_3CH(OH)NH\ COOC_2H_5$.

## m. Kohlehydrate.

*Auf das verschiedene Verhalten der Kohlehydrate beim Trocknen* macht Schulze [3]) aufmerksam. Einzelne verlieren bei 100° C. ihr Krystallwasser nicht vollständig, andere erleiden bereits anderweite Zersetzungen, wieder andere verhalten sich verschieden, je nach der Art des Trocknens. So verliert bei 100° C. der Milchzucker sein Krystallwasser nicht ganz, während die Maltose bereits bei 110° C. einen weiteren Gewichtsverlust durch Anhydridbildung

1) Pharm. Ztg. 1902, 161.
2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 169; Apoth.-Ztg. 1902, 312.
3) Chem.-Ztg. 1902, 7.

erleidet, was sich äußerlich durch allmähliche Bräunung kennzeichnet. Bei der Melitose (Raffinose) muß man erst längere Zeit bei etwa 75° C. trocknen und erst dann die Temperatur auf 100° steigern. Erhitzt man sofort auf 100°, so schmilzt die Melitose und läßt sich nicht mehr unzersetzt entwässern. Stachyose, Lupiose und Glykogen verändern sich bei Temperaturen, die mehr oder weniger über 100° liegen. Meist kommt man zum Ziele, wenn man die Kohlehydrate in einem Strome von trockner Luft oder von Wasserstoff auf wenig über 100° erhitzt. Nur bei Milchzucker muß die Temperatur höher gewählt werden.

*Physiologisches über die Kohlehydrate;* von Th. Bokorny[1]).

*Zur Isolierung von Ketosen* empfiehlt Neuberg[2]) sekundäre asymmetrische Hydrazine, besonders das Methylphenylhydrazin. Mit diesen Basen geben nur die Ketozucker Osazone, während die Aldosen und Aminozucker vom Typus des Chitosamins nicht dazu befähigt sind. Die letzteren geben nur farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von den starkgefärbten Osazonen getrennt werden können. Zum praktischen Gebrauche ist das a-Methylphenylhydrazin am meisten zu empfehlen, da die Osazone des a-Benzylphenylhydrazins und des asymmetrischen Diphenylhydrazins empfindlicher sind und schlechter krystallisieren.

*Über die stickstoffhaltigen Bestandteile der Zuckersäfte* berichtete Lippmann[3]), daß neben den Hexonbasen Arginin, Lysin und Histidin in Melassen und deren Laugen eine mit Fischer's a-Pyrrolidinkarbonsäure identische Säure, Cystin, Skatol- und Indolderivate gefunden worden sind. Die Triebe ausgewachser Rüben enthalten neben anderen noch nicht beschriebenen Verbindungen Phenylalanin.

H. Bornträger[4]) berichtete über eine *Zuckermelasse aus hellem Torf,* wie man sie nach verschiedenen patentierten Verfahren aus dem Torf gewinnt. Während die Melasse aus Zuckerrüben reich an Kalisalzen ist, ist die Torfmelasse fast frei davon; außerdem enthält die Melasse aus Zuckerrüben bedeutend mehr Zucker- und weniger gummiartige Stoffe als diejenige aus Torf. Als guter Durchschnittsgehalt an Dextrose ist für Torfmelasse 22 % anzunehmen, während die Melasse aus Zuckerrüben etwa 44 % Dextrose enthält. Die Torfmelasse stellt stets eine durch Karamel und etwas humussaures Ammonium braunschwarz gefärbte, glänzende, stark klebrige und im Gegensatze zur Rübenmelasse nicht hygroskopische Masse dar, da in ihr die Kaliumsalze, welche mit Ausnahme des humussauren Kaliums alle hygroskopisch sind, fehlen.

*Über die Bildung von Glukose durch die Muskeln;* von Cadéac und Maignon[5]). In den gequetschten oder zusammengeschnürten Muskeln des lebenden Tieres ist von den Verff. Zucker nachgewiesen worden. Zu entscheiden blieb jedoch noch, ob dieser Zucker

1) Pharm. Centralh. 1902, 583.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 98.
3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 58.
4) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 40, 787.
5) Compt. rend. 134, 1443—45.

vom Blut in der Wunde abgelagert oder an Ort und Stelle von der Muskel selbst erzeugt würde. Verff. haben infolgedessen untersucht, ob die von gesunden, durch Verblutenlassen getöteten Tieren entnommenen und in einem aseptischen Medium (feuchte Luft, Ölbad, sterilisiertes Eis, 2 %ige Fluornatriumlösung) aufbewahrten Muskeln noch im stande seien, Zucker zu bilden. Die Ergebnisse waren folgende: Wie die Leber produzieren auch die Muskeln noch nach dem Tode des Tieres Zucker. Diejenigen Muskeln, welche in Öl von 37° gelegen hatten, erzeugten in derselben Zeit mehr Zucker, wie jene, welche sich in feuchter Luft befunden hatten, am wenigsten aber diejenigen, welche im Eis aufbewahrt worden waren. Am stärksten trat die Zuckerbildung ein, wenn die Muskeln zuvor zerquetscht oder stark gepreßt worden waren. Ein Zusammenhang mit irgend welchem Fäulnisprozeß ist bei dieser Muskeltätigkeit selbstverständlich ausgeschlossen.

*Zum mikrochemischen Nachweis des Zuckers im Pflanzengewebe* gibt Senft[1]) nachstehende empfehlenswerte Methode an. Man stellt sich getrennte Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium mit Glyzerin im Verhältnis 1 : 10 her und bewahrt dieselben in getrennten Fläschchen auf. Zur Ausführung der Reaktion werden die Schnitte des zu untersuchenden Objektes in je einen Tropfen der auf dem Objektträger gemischten Lösungen gebracht, mit dem Deckgläschen bedeckt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon während des Erwärmens färbt sich bei Vorhandensein von Zucker der Schnitt. Man kann dann bereits beim Abkühlen des Präparates unter dem Mikroskop sehr schöne Garben oder Büschel von Phenylglykosazon warnehmen, welche teils im Gewebe des Schnittes, teils außerhalb sich abgeschieden haben. Das gebildete Phenylglykosazon ist in Glyzerin unlöslich und können somit die auf diese Art hergestellten Präparate zugleich als Dauerpräparate hergestellt werden.

*Die Anwendung von Blut- und Knochenkohle bei der Raffinosebestimmung* ist nach Reinhardt[2]) nach Möglichkeit zu unterlassen, da die Kohle neben ihrem Absorptionsvermögen für Invertzucker eine Erhöhung der Linksdrehung invertierter Raffinoselösungen bewirkt, die auf der Absorption von Melibiose beruht. Diese beiden Erscheinungen beeinflussen sich derart, daß bei weniger als 25 % Raffinosegehalt zu wenig Zucker und zu viel Raffinose und bei mehr als 25 % das Umgekehrte gefunden wird. In Restmelassen kann der Fehler + 0,9 % Raffinose und — 1,60 % Zucker betragen.

*Invertzucker im raffinierten Zucker und im Sirupus simplex.* Yvon[3]) hat nachgewiesen, daß alle aus Rübensaft gewonnenen raffinierten Zuckersorten eine gewisse Menge reduzierenden Zucker enthalten. Letzterer bildet sich erst während der Raffination, denn die weißen Zuckerarten enthalten davon vorher nichts oder nur

1) Pharm. Post 1902, 425. 2) Chem. Ztg. 1902, Rep. 68.
3) Répert. d. Pharm. 1902, 398.

sehr wenig. Man findet Spuren bis 0,03 und sogar 0,06 % darin. Die gesägten und Puderzucker können noch mehr (0,7 bis 0,8 %) enthalten. Man könnte also einen Gehalt von 1 % Invertzucker für diese Zuckerarten als zulässig erklären. Die aus dem Zuckerrohr gewonnenen Zuckersorten enthalten noch eine größere Menge Invertzucker, kommen aber für pharmazeutische Zwecke nicht in Betracht. Natürlich enthält auch der aus raffiniertem Zucker bereitete Zuckersirup Invertzucker, den man vermittelst Fehlingscher Lösung und polarimetrisch nachweisen kann. Auf kaltem Wege bereiteter Zuckersirup enthielt 0,312 g reduzierenden Zucker im Liter und 0,236 g im Kilogramm. Mit der Länge der Erhitzung nimmt seine Menge zu, und zwar ist daran nicht nur die Temperatur, sondern vor allem die geringe Menge von Säure daran Schuld, welche nach dem Reinigen der Kessel trotz des Ausspülens immer hinterbleibt. (?) Nach Yvon soll Sirupus simplex nicht mehr wie 1 g reduzierenden Zucker im Liter enthalten. Polarimetrisch bestimmt er denselben, indem er 10 g in Wasser zu 100 ccm löst und im 200 mm-Rohre bei 15° C. polarisiert. Die Rechtsdrehung muß 8° 34 betragen; nach der Inversion mit Salzsäure muß die Linksdrehung 2° 58 betragen (oder 2° 34, wenn man Essig- oder Schwefelsäure verwendet).

*Über die Trennung von Galaktose und Glykose durch den Saccharomyces Ludwigii;* von Pierre Thomas[1]). Versucht man Galaktose nach dem gebräuchlichen Verfahren aus den Produkten der Hydrolyse der Laktose darzustellen, so macht man die Erfahrung, daß die Ausbeute höchstens 50 % der Theorie erreicht. Dienert hat kürzlich ein Reinigungsverfahren für Galaktose angegeben, welches auf der Verwendung des Saccharomyces Ludwigii beruht. Diese Hefe vergärt sehr leicht die Glykose, nicht aber die Galaktose, die auf diese Weise von ersterer befreit werden kann. Man kultiviert zu diesem Zweck die Hefe auf einer Nährlösung, die 5—6 % Saccharose enthält, gießt die Flüssigkeit nach abgelaufener Gärung ab und ersetzt sie durch invertierte Laktoselösung. Letztere wird gewonnen durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von 1000 g Laktose in 4 l Wasser mit 60 g konzentrierter $H_2SO_4$ unter Druck auf 106—107°, Sättigen der $H_2SO_4$ durch $CaCO_3$ und Barytwasser, Entfernen des letzteren durch $CO_2$ und Auffüllen des Filtrats auf 8 Liter. Die Gärung verläuft selbst bei 25° nur langsam. Sobald das Drehungs- und Reduktionsvermögen sich nicht mehr vermindert, schüttelt man die Lösung mit etwas Toluol, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum zur Sirupkonsistenz ein und gießt den Rückstand in 2 Vol. 96 %igen, kalten Alkohols ein. Man filtriert die Flüssigkeit, destilliert den Alkohol ab, impft den Sirup mit einem Galaktosekrystall und läßt krystallisieren. Die ausgeschiedenen Galaktosekrystalle werden schließlich mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute erreicht nach diesem Verfahren 85 % der Theorie. Die Galaktose

1) Compt. rend. 134, 610—12.

selbst ist weit reiner, als das gewöhnliche Handelsprodukt und kann durch eine nochmalige Behandlung mit Saccharomyces Ludwigii vollständig rein erhalten werden.

*Die Darstellung von löslichem Mangansaccharat* gründet F. Gouillon[1]) auf folgende Beobachtung. Wenn man zu Zuckersirup geringe Mengen Permanganatlösung zufügt, so wird letztere reduziert und beim Verdünnen fällt das fein verteilte Manganoxyd zu Boden. Läßt man dagegen den unverdünnten Zuckersaft mehrere Tage mit dem Permanganat bezw. dem frei suspendierten Oxyd in Berührung, so bildet sich ein lösliches Saccharat, welches auch nach dem Verdünnen mit Wasser oder Alkohol gelöst bleibt. Das Manganoxyd hat sich in diesem Falle in Oxydul verwandelt und dieses in ein lösliches Saccharat, während aus der Saccharose geringe Mengen Kohlensäure und Oxalsäure sich bilden, die mit dem Alkali des Permanganats sich zu entsprechenden Salzen vereinigen. Erst beim Erhitzen über 40° bildet sich auch Manganoxalat. Man arbeitet deshalb lieber bei niedrigeren Temperaturen und verfährt z. B. folgendermaßen: In einen verschlossenen Kolben gibt man 1000 g Zucker in Stücken und fügt 300 g 3%iger Kaliumpermanganatlösung hinzu. Man läßt beides 3 bis 4 Tage kalt stehen, gibt dann nochmals 300 g der gleichen Permanganatlösung zu, rührt gut um, bis sämtlicher Zucker gelöst ist, und überläßt wiederum einige Tage der Ruhe. Man erhält so ohne weiteres einen haltbaren Mangansaccharatsirup, der in 100 g 0,05 g Manganoxydul enthält. Die Bildung des löslichen Mangansaccharats geht aber auch auf trocknem Wege vor sich, wenn man die vorgeschriebene Permanganatlösung in kleineren Portionen dem Zucker zufügt und vor dem Aufgießen einer neuen Menge immer erst trocknen läßt. Nach 15—30 Tagen hat sich dann aus dem anfangs ausgeschiedenen Manganoxyd ein Oxydulsaccharat gebildet, welches klar und vollkommen in Wasser löslich ist und sich den verschiedensten pharmazeutischen Präparaten zusetzen läßt.

*Zur Kenntnis der Melibiose* lieferte Bau[2]) folgende Beiträge. Die Darstellung krystallisierter Melibiose gelingt am besten, wenn man eine 15—20%ige Lösung von Melitriose mit 2% Essigsäure durch Kochen hydratisiert, auf dem Wasserbade zur Hälfte eindampft und dann bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur zu dickem Sirup eindickt. Stark konzentrierte Lösungen darf man nicht über 80° erhitzen, da sich bei dieser Temperatur die Melibiose zum Teil zersetzt, namentlich in neutraler Lösung in Glasgefäßen, da sie gegen Spuren Alkali sehr empfindlich ist. Der Sirup wird mit dem doppelten Volumen Alkohol bei Zimmertemperatur verrührt und nach der Trennung die alkoholische Lösung abgegossen. Diese Behandlung wird fünf- bis achtmal wiederholt. Dann verjagt man aus dem Rückstande den Alkohol bei mäßiger Wärme, impft mit krystallisierter Melibiose, worauf der

1) Rép. de Pharm. 1902, Nr. 1; d. Pharm. Ztg. 1902, 90.
2) Chem.-Ztg. 1902, 69.

Sirup in einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die abgepreßt, in wenig Wasser gelöst wieder zum Sirup eingeengt, wieder geimpft wird, und so fort, bis der reine Zucker erhalten wird. Die alkoholischen Auszüge werden vereinigt, mit so viel Äther versetzt, daß gerade eine bleibende Trübung entsteht, die sich nach ein bis zwei Tagen als Sirup zu Boden setzt. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird in eine gut verschließbare Flasche abgegossen und aus ihr krystallisieren spontan im Verlaufe von mehreren Wochen die Krystalle von Melibiose ab, die man zum Impfen der Sirupe verwenden kann. Durch Auskochen der hydratisierten Melitrioselösung mit absolutem Alkohol erhält man kein reines Produkt, weil sowohl Temperatur wie Alkohol auf die Melibiose zersetzend einwirken. Das Trocknen der Melibiose geschieht über Chlorcalcium, da Schwefelsäure ihr bereits Wasser entzieht. Sie krystallisiert mit 2 Mol. Wasser. Das Drehungsvermögen der krystallisierten Melibiose wurde zu $[\alpha]_D = + 129{,}641$ bestimmt; für wasserfreie Melibiose ist demnach $[\alpha]_D = + 143{,}27$. Die Erkennung der Melibiose ist ziemlich schwierig, da außer den allgemeinen Zuckercharakteren besonders charakteristische Eigenschaften nicht vorhanden sind. In reinem Zustande krystallisiert sie zwar leicht, jedoch verhindern Spuren von Dextrinen, von Ausscheidungsprodukten der Hefe u. s. w. die Krystallisation völlig. Das Osazon ist nur dann ein gutes Erkennungszeichen, wenn die Melibiose nur mit Zucker der $C_6$-Gruppe gemischt ist. Waren andere Disaccharide vorhanden, so konnte nie der richtige Schmelzpunkt für das Melibioseosazon bestimmt werden. Auch die Farbe des Osazons ist nicht maßgebend. Das Osazon krystallisiert aus Wasser in feinen, zu Warzen gruppierten, häufig gekrümmten Nadeln von 9 bis 17 $\mu$ Länge und 1 bis 1,5 $\mu$ Breite. Das beste Erkennungsmerkmal ist das Verhalten zu den Hefearten, da er von Unterhefen vollständig vergoren, von Oberhefen aber nicht angegriffen wird. Jedoch verhalten sich die einzelnen Arten verschieden; man muß also die anzuwendenden Hefearten erst auf ihre Verwendbarkeit prüfen. Auf diese Weise kann auch eine Trennung von den anderen Zuckerarten erhalten werden.

Die *Glykonsäure,* $CH_2OH.(CHOH)_4COOH$, das Oxydationsprodukt von Traubenzucker oder Rohrzucker, eine sirupartige Masse, die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, ist nach Untersuchungen von L. Schwartz[1]) als ein wichtiges Heilmittel bei Coma diabeticum anzusehen.

Aus einer umfangreichen Arbeit von V. Syniewski[2]) über die *Konstitution der Stärke* seien einige der wichtigsten Feststellungen wiedergegeben. Die empirische Formel der Kartoffelstärke ist $C_{216}H_{360}O_{180}$; ihr Molekül setzt sich zusammen aus 4 Amylogenresten. Diese sind zusammengesetzt aus 9 Glukoseresten, welche durch 9 Monokarbonylbindungen miteinander ver-

1) E. Mercks Bericht über 1901.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 1902, 324, 212.

bunden sind. Ein jeder Amylogenrest im Stärkemolekül ist mit den übrigen mit ihm zusammenhängenden Resten durch 6 Karbinolanhydridbindungen verbunden. Die diastatische Verzuckerung der Stärke erfolgt nach dem Verf. derart, daß eine Hydrolyse aller m-Karbinolbindungen eintritt. Das Molekül der Stärke vergrößert sich um die Elemente von 6 Mol. $H_2O$. Die entstandene Substanz, welche Verf. als Amylodextrin bezeichnet, hat die Zusammensetzung $C_{216}H_{372}O_{186}$. Dieses Amylodextrin, auf welches Wasser unterhalb 140° nicht mehr merklich einwirkt, erleidet dann eine weitere hydrolytische Spaltung durch die wirksamen Agenzien des Malzauszuges.

*Zum Löslichmachen von Stärke mittelst Persulfates* werden 100 kg der stärkehaltigen Materialien mit 3–5 kg Ammoniumpersulfat gemischt und 150 l kaltes Wasser zugesetzt, umgerührt, wobei Sauerstoff frei wird nach der Gleichung: $S_2O_8(NH_4)_2 + H_2O = 2SO_4HNH_4 + O$. Dieser Sauerstoff führt die Stärke vollkommen in die lösliche Modifikation über. Man läßt dazu 10 Stunden stehen, gießt ab, filtriert, wäscht bis zur völligen Entfernung des Ammoniumsulfates und trocknet bei entsprechender Temperatur. Das Produkt besitzt die Eigenschaften der Gelatine und vermag sie technisch zu ersetzen. Mit Wasser erhitzt, verflüssigt es sich allmählich zu einer durchsichtigen, farblosen Lösung, die beim Abkühlen gelatineartig erstarrt. (Patent der Société anonyme „Trust chimique“ Lyon)[1]).

V. Syniewski[2]) studierte die *Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke.* Derselbe wirkt in konzentrierter Lösung hydrolytisch auf Stärke ein, und zwar ist dieser Prozeß eine Karbinolhydrolyse, da die entstandene Substanz Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Mit diesem karbinolhydrolytischen, mit Amylodextrin sehr wahrscheinlich identischen Produkte geht Formaldehyd eine Verbindung ein, die äußerst leicht hydrolisierbar ist. Die charakteristische Jodreaktion der Stärke geht dabei verloren. In der Lösung, in welcher die Verbindung von Stärke mit Formaldehyd entstand, ist sie beständig; beim Verdünnen mit Wasser tritt jedoch eine Zersetzung ein und zwar desto rascher, je mehr Wasser hinzugesetzt wurde. Charakteristisch ist hierbei die Erscheinung, daß mit dem Fortschreiten dieser Zersetzung die Färbbarkeit mit Jod wiederkehrt, wobei eine ganze Farbenskala von schwach bräunlich, braun, rotbraun, rotviolett bis indigblau durchlaufen wird.

*Darstellung von Verbindungen des Akroleïns mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteïnstoffen.* Werden gewisse Kohlenhydrate, z. B. Stärke und Dextrin, oder Proteïnstoffe (ausgenommen Gelatine und Leim), wie z. B. Kaseïn, oder andere für therapeutische Zwecke indifferente Stoffe, wie das Penghawer-Yambi, mit Akroleïn in geeigneter Weise behandelt, so erhält man neue Produkte, die nicht nur absolut steril geworden sind, sondern auch die Eigenschaft erhalten haben, antiseptisch zu wirken. Sie sollen

1) Chem.-Ztg. 1902, 900. 2) Lieb. Ann. Chem. 1902, 324, 201.

daher zu antiseptischen Zwecken in der Therapie Verwendung finden. Ein Stärkeprodukt wird z. B. erhalten, indem man 3 kg Stärke mit soviel Wasser anrührt, daß durch Zusatz von 1 kg 10%iger Akroleïnlösung ein Brei entsteht. Dieser wird unter fortwährendem Umrühren mehrere Tage in einem geschlossenen Gefäße stehen gelassen. Hierauf wird abgesaugt, gepreßt, erneut mit Wasser angerührt, filtriert und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Wasser alkalische Silberlösung nicht mehr reduziert. Der Rückstand wird getrocknet und gemahlen. Er stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther unlösliches Pulver dar. Beim Kochen mit alkalischer Silberlösung wird dieselbe reduziert. (D. R.-P. 129884. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.)

*Darstellung von Verbindungen des Akroleïns mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteïnstoffen.* D. R.-P. Nr. 131399 von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Gemäß dem Patente Nr. 129884 erhält man durch Behandlung von Kohlehydraten, Gummiarten oder Proteïnstoffen (mit Ausnahme von Gelatine und Leim) mit Akroleïn bei gewöhnlicher Temperatur antiseptisch wirkende Mittel. Versuche haben nun ergeben, daß bei höheren Temperaturen Produkte erhalten werden, welche die angestrebten wertvollen Eigenschaften noch in erhöhtem Maße zeigen. Beispielsweise werden 3 kg fein gepulverte Stärke mit Wasser und 1 kg 10%iger Akroleïnlösung zu einem Brei verrührt. Dieser wird hierauf in einem geschlossenen Gefässe auf 100—110° erhitzt, das Reaktionsprodukt wird filtriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. Es stellt ein gelbes Pulver dar, welches beim Erwärmen mit alkalischer Silberlösung diese sofort reduziert[1]).

*Bestandteile des Maismarkes und des Hollundermarkes.* B. Tollens und Browne[2]) unterwarfen das Mark von Mais, sowie von Hollunder der Hydrolyse und konnten in den hierbei erhaltenen Produkten in beiden Fällen sowohl Xylose als auch Arabinose nachweisen. Beide Marke enthalten demnach beide Pentosen, Araban und Xylan gleichzeitig. Den Verff. gelang es ferner, in dem Arabinose liefernden und folglich Araban enthaltenden Kirschgummi etwas Xylan und in dem Holzgummi, welches das Material zur Gewinnung der Xylose ist, etwas Araban nachzuweisen.

*Über die Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose* hat Omeliansky[3]) Untersuchungen angestellt. Reines schwedisches Filtrierpapier wurde in Kolben unter Zusatz von Kreide und einer mineralischen Nährstofflösung nach Infektion mit Schlamm oder Pferdemist bei 35° C. der Gärung ausgesetzt. Die Kolben waren mit Ableitungsröhren für die entstehenden Gase versehen. Bei der Gärung löste sich die Kreide und das Papier erhielt zahlreiche feine Öffnungen, sodaß es wie angefressen aussah. Bei fortschreitender Gärung verschwand das Papier fast vollständig. Die ange-

1) Pharm. Ztg. 1902, 460. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 1457.
3) Chem.-Ztg. 1902, 133.

sammelten Gase erwiesen sich in einer Versuchsreihe als Methan und Kohlensäure, in einer anderen als Wasserstoff und Kohlensäure. Die Wasserstoffgärung tritt ein, wenn die zur Infektion benutzte Kultur vorher erwärmt wird. Einmal eingeleitet, behalten beide Gärungsarten in einer ganzen Reihe von Kulturen ihren Charakter bei, in den weiteren Generationen übt das Erwärmen keinen Einfluß auf den chemischen Charakter der Gärung aus. Bei Mischinfektionen mit solchen Kulturen überwog stets die Methangärung. Wurden zwei Kulturen gemischt infiziert, die eine 15 Minuten lang auf 75° erwärmt, die andere nicht, so stellte sich in der ersten Wasserstoffgärung, in der zweiten Methangärung ein. Die Bacillen der beiden Gärungen sind morphologisch sehr ähnlich, sehr feine, schwach gekrümmte Stäbchen, an deren einem Ende kugelige Sporen sitzen; Versuche, sie auf anderen festen Nährböden zu isolieren, waren ohne Erfolg. Den quantitativen Verlauf der Gärung zeigt folgende Zusammenstellung:

| | | Wasserstoffgärung | | Methangärung | |
|---|---|---|---|---|---|
| Angewandte Cellulose | | 3,4743 g | | 2,0815 g | |
| Unzersetzter Rückstand | | 0,1272 g | (3,6 %) | 0,0750 g | (3,6 %) |
| Gärungsprodukte | Flüchtige organische Säuren | 2,2402 g | (64,5 %) | 1,0223 g | (49,1 %) |
| | Kohlensäure | 0,9722 g | (28,4 %) | 0,8678 g | (48,3 %) |
| | Wasserstoff bezw. Methan | 0,0138 g | | 0,1372 g | |

Beide Gärungen sind physiologisch sehr ähnlich, bei beiden entstehen bedeutende Mengen von Essigsäure und normaler Buttersäure.

*Die Acetylderivate der Cellulose* zeichnen sich von der Cellulose durch erhöhte Löslichkeit in Chloroform, Eisessig u. s. w., und große Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und verdünnte Säuren aus. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben farblose, durchsichtige Häute, die selbst in der Dicke von 1/2 mm noch geschmeidig sind und beim Lagern nicht brüchig werden. Zur Darstellung der Acetylcellulose werden nach einem Patente 200 g Cellulose, 800 g Essigsäureanhydrid und 20 g Schwefelsäure und das gleiche Volumen Eisessig gemischt, allmählich bis zur vollständigen Lösung auf 40—50° C. angewärmt und dann in Wasser gegossen, wobei sich die Acetylcellulose in voluminösen Massen ausscheidet. Ein ähnliches Produkt erhält man durch Erwärmen eines Gemisches von 125 g Hydrocellulose, 500 g Essigsäure, 500 g Essigsäureanhydrid und 25 g Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Lösen der ausgeschiedenen Masse in der fünffachen Menge heissen Alkohols. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einer Gelatine. Da die Acetylcellulose sich erst bei 250° C. zersetzt, so eignet sie und die anderen Acetylderivate sich sehr zur Darstellung celluloïdähnlicher, plastischer, durchsichtiger Stoffe, die nicht die leichte Brennbarkeit des aus Nitrocellulose dargestellten Celluloïds besitzen. Man digeriert zu diesem Zwecke 100 g Acetylcellulose mit 50 g Kampher in Chloroform- oder Eisessiglösung längere Zeit bei gelinder Wärme und läßt dann das Lösungsmittel verdunsten [1]).

1) Chem.-Ztg. 1902, 586.

In Gemeinschaft mit Murumow und Sack berichtete B. Tollens[1]) über *Oxycellulose und Hydrocellulose.* Verf. hatte schon früher mitgeteilt, daß Oxycellulose von drei Bereitungsarten beim Kochen mit Kalk und Wasser neben Cellulose isosaccharinsaures Calcium und Isosaccharin, sowie wahrscheinlich Dioxybuttersäure lieferte. Derselben Behandlung wurde jetzt eine Oxycellulose unterworfen, die aus Verbandwatte durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure dargestellt wurde. Die so erhaltene Oxycellulose bestand aus mikroskopisch kleinen Fädchen, welche sich in Natronlauge schön goldgelb teilweise lösten, beim Kochen mit Fehlingscher Lösung Reduktion bewirkten und sich mit Jodlösung nicht, mit Chlorzinkjodlösung dagegen schön violett bis dunkelblau färbten. Auch diese Oxycellulose zerfiel beim Kochen mit Kalkmilch in Cellulose, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure. Hydrocellulose wurde dargestellt durch Digerieren von Baumwolle mit Schwefelsäure von 1,52 spezifisches Gewicht, Waschen des Produktes mit Wasser, Alkohol und Äther. Sie liefert beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und amorphe Calciumsalze, also jedenfalls ähnliche Produkte, wie die Oxycellulose. Ob es genau dieselben sind, muß die weitere Untersuchung zeigen.

*Über die Oxycellulosen* machte Nastukoff[2]) folgende Angaben: Er hat stets mehr als 90 % Ausbeute an $\beta$-Oxycellulosen erhalten, wenn er auf 1 Gew.-T. schwedisches Filtrierpapier nur etwa 2,5 Gew.-T. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 nahm, so daß das Papier kaum naß erschien, und in einem Kolben am Rückflüsskühler eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzte, die Salpetersäure durch Absaugen auf einer Nutsche und Waschen mit kleinen Mengen Wasser entfernte. Diese $\beta$-Oxycellulose war in siedendem Ammoniak vollständig löslich; die konzentrierte Lösung hatte das Aussehen von Milch. Verf. hat dann die Baryumsalze der $\beta$- und $\gamma$-Oxycellulosen dargestellt und gibt folgende Charakteristik für $\beta$- und $\gamma$-Oxycellulosen. 1. Die $\beta$-Oxycellulosen und ihre Salze sind hart, die $\gamma$-Oxycellulosen und ihre Salze spröde. 2. Der Baryumgehalt der Baryumsalze der $\beta$-Oxycellulosen beträgt etwa 5 %, derjenige der Salze der $\gamma$-Oxycellulosen nur etwa 1 %. 3. Beim Einengen von wässerigen Lösungen der Natriumsalze der $\gamma$-Oxycellulosen auf dem Wasserbade oder im Exsikkator hinterbleiben glänzende, vom Glase leicht abtrennbare Häutchen, während ähnliche Bildungen aus den Lösungen der Natrium- und Ammoniumsalze der $\beta$-Oxycellulosen nur beim Eintrocknen im Exsikkator entstehen und auch dann noch anderen Habitus als jene zeigen. Im Gegensatze zu den Salzen der $\gamma$-Oxycellulosen büßen die Natriumsalze der $\beta$-Oxycellulosen durch Trocknen bei 80—100° C. viel von ihrer Löslichkeit ein. Die Ammoniumsalze derselben sind zunächt in heissem Wasser völlig löslich, nach dem Trocknen bei 80° C. lösen sie sich nur noch in Ammoniak und

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1426
2) Chem.-Ztg 1901, Rep. 353.

verlieren diese Löslichkeit auch noch zum Teil bei dem Trocknen zwischen 80—100° C.

*Nitromannit und Nitrocellulose;* von Léo Vignon und F. Gerin[1]). Früheren Mitteilungen von Vignon zufolge entstehen aus der Cellulose bei der Nitrierung stets Nitroprodukte, welche Fehlingsche Lösung energisch reduzieren. Es erschien daher von Interesse, zu wissen, ob die Salpetersäureester des Mannits, eines Alkohols von relativ einfacher Konstitution, mit dem Eintritt des Salpetersäureesters gleichzeitig reduzierende Eigenschaften erhalten würden. Die Versuche haben ergeben, daß sowohl das durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender $HNO_3$ und konzentrierter $H_2SO_4$ auf Mannit bei 0° entstehende Hexanitromannit $(CH_2NO_3)_2(CHNO_3)_4$ vom F.-P. 105—106°, als auch das sich beim Einleiten von trockenem $NH_3$-Gas in eine ätherische Lösung des Hexanitroderivates bildende Pentanitromannit, weiße Nadeln vom F.-P. 77—78°, Fehlingsche Lösung energisch reduzieren, dagegen auf das Schiffsche Reagenz ohne Wirkung sind. Der Mannit verhält sich also in Bezug auf durch Nitrierung erworbenes Reduktionsvermögen wie die Cellulose, dagegen unterscheiden sich Nitrocellulose und Nitromannit durch ihr Verhalten der Schiffschen Lösung gegenüber. Die Nitromannite besitzen demnach wie die Nitrocellulosen reduzierende Eigenschaften, ohne aber wie diese gleichzeitig Aldehyde zu sein. Behandelt man Nitrocellulose mit Eisenchlorür, so erhält man reduzierende Oxycellulose, während Hexa- und Pentanitromannit bei der gleichen Behandlung nicht reduzierenden Mannit liefern.

## 2. *Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.*

### I. Benzolderivate.

#### a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben.

*Über die Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöle* berichtete Zelinsky[2]). Er untersuchte das aromatische Produkt, das aus rohem Erdöl nach der Methode von Nikiforow durch konsekutive Zersetzung unter erhöhtem Drucke in einem eigens dazu konstruierten Apparate erhalten worden war. Die zwischen 75° und 180° C. übergehende Fraktion des Produktes macht 14,1 % des verarbeiteten Erdöles aus und besteht aus 58 % Benzol, 28 % Toluol, ferner in geringen Mengen m-Xylol und p-Xylol, Spuren von o-Xylol und $\psi$-Cumol. Die beiden ersten Kohlenwasserstoffe sind so rein, daß sie direkt in fast theoretischer Ausbeute in die entsprechenden Nitroderivate übergeführt werden können. Durch Behandlung der Fraktion mit Schwefelsäure und Alkali erhält man ein sehr reines Produkt aus 65,5 % bei 80 bis

---

1) Compt. rend. 133, 515—17. 2) Chem.-Ztg. 1902, 68.

81° C. siedenden Benzols und 29 % Toluol vom Siedepunkte 109—111° C. Das gewonnene Erdöl-Benzol hat das spez. Gew. 0,8762 bei 19¾°, den Brechungsindex $n_D^{19} = 1,4987$ und den Schmelzpunkt + 4° C. Die Eigenschaften des Erdöltoluols stimmen mit denen des gewöhnlichen Toluols überein. Die Fraktion 180—200° C. enthielt Tetramethylbenzol; die höher siedenden Fraktionen enthielten 1,5—2 % Naphthalin, und in der noch höher siedenden, im Vakuum abdestillierten Fraktion konnte Anthracen nachgewiesen werden. Charakteristisch für das Erdöl-Benzol und -Toluol ist das Fehlen des Thiophens und seiner Homologen. Ferner reagieren die entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht mit Brom und Permanganat, weil sie keine Dihydro- und Tetrahydroverbindungen enthalten.

*Zur Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe* läßt sich nach Versuchen, welche E. Lippmann und J. Pollak [1]) angestellt haben, eine Mischung aus Benzalchlorid und Schwefelsäure vielfach vorteilhaft verwenden. Man suspendiert den Kohlenwasserstoff in Schwefelsäure und fügt unter Kühlung einige Tropfen Benzalchlorid hinzu. Er treten dann Färbungen auf, die für manche der in Frage kommenden Körper sehr charakteristisch sind. So färbt sich Naphtalin mit dem Reagenz fuchsinrot, Benzol hellgelb, Toluol hellgelb, Xylol orange, Cymol orange, Phenanthren karminrot u. s. w. Bei Naphtalin, Toluol, Xylol und Cymol tritt die Färbung allerdings auch schon mit konzentrierter Schwefelsäure allein ein und wird durch das Benzalchlorid dann nicht weiter verändert.

*Die Reinigung des Benzols von Thiophen* kann nach Lippmann und Pollak [2]) durch Chlorschwefel bei Wasserbadtemperatur geschehen. Der Chlorschwefel wirkt bei dieser Temperatur nur auf die Verunreinigungen des Benzols ein, und man erhält reines thiophenfreies Benzol.

*Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Benzol und Ozon.* Man leitet ozonhaltige Gase in auf mindestens 60° erwärmtes Benzol. Dabei wird kein Phenol gebildet und die Entstehung eines explosiblen Körpers mit Sicherheit vermieden. Das Produkt hat keimtötende Eigenschaften. Beispielsweise wird 1 l Benzol am Rückflußkühler auf 60—70° erwärmt und dann längere Zeit, z. B. 1 Stunde, mit Ozon behandelt. Während des Einleitens von Ozon wird die Temperatur auf 60—70° gehalten. D. R.-P. 135898. Dr. Th Weyl, Charlottenburg.

## b. Phenole.

*Uransalze als Reagenz auf Phenole.* Lamal hat 1894 gefunden, daß die Morphinsalze mit essigsaurem Uran eine hyazinthfarbige oder orangerote Reaktion geben; diese geben auch andere

1) Monatsh. f. Chem. 1902, VI; d. Pharm. Ztg. 1902, 717.
2) Chem.-Ztg. 1902, 505.

Alkaloïde, nur Toxine nicht, wohl aber wird eine Farbenreaktion mit Salicylsäure, Tannin, Gallussäure und Pyrogallol erhalten, also mit Körpern von Phenolcharakter. N. A. Orlof [1]) hat daraufhin das Verhalten einer ganzen Reihe von Phenolen studiert und gefunden, daß der Ton des Spektrums derselben orange oder orangerot bis rotbraun und braun war, während die Farbenreaktion mit Eisenchlorid am anderen Ende des Spektrums liegt. Eine scharfe Reaktion geben: Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Gallussäure, Salicylsäure, Morphin. Eine schwache Reaktion geben: Phenol, Eugenol, Kresol, Resorcin, Phloroglucin, $\alpha$-Naphthol, $\beta$-Naphthol, Guajakol. Thymol gibt keine Farbenreaktion.

*Über die sauren Schwefelsäureester der Phenole;* von Albert Verley [2]). Verf. hat eine allgemeine Methode zur Darstellung der Schwefelsäureester der Phenole ausgearbeitet und beschreibt als Beispiel die Darstellung des Eugenolschwefelsäureesters und seine Anwendung bei der Fabrikation des Vanillins. — Man löst in 2 kg Schwefelkohlenstoff 316 g Pyridin, fügt langsam unter Rühren und Kühlen 232 g Chlorschwefelsäure und sodann auf einmal 350 g Eugenol hinzu und destilliert den $CS_2$ wieder ab. Es bildet sich hierbei zunächst Pyridinchlorsulfat, welches dann auf das Eugenol unter Bildung von Pyridineugenolsulfat und Salzsäure einwirkt:

$$ClSO_3H + \text{Pyridin} = ClSO_3H.Py,$$

$$ClSO_3H.Py + C_6H_3(CH_2.CH:CH_2)(OCH_3)(OH) = C_6H_3(CH_2.CH:CH_2)(OCH_3)(O.SO_3H.Py) + HCl$$

Der nach dem Abdestillieren des $CS_2$ in Form eines Sirups hinterbleibende Rückstand von Pyridineugenolsulfat und Pyridinchlorhydrat wird mit Kalilauge alkalisch gemacht; es entsteht Kaliumeugenolsulfat, KCl und Pyridin. Letzteres kann abdestilliert und zu einer neuen Operation wieder verwendet werden. Das Kaliumeugenolsulfat stellt weiße, glänzende Blättchen dar, die in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslich sind und bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Durch etwa zweistündiges Erhitzen des Kaliumeugenolsulfats mit 10%iger Kali- oder Natronlauge unter gewöhnlichem Druck erfolgt vollständige Umwandlung in das Kaliumisoeugenolsulfat. Dieses ist in kaltem Wasser außerordentlich schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Leitet man durch eine 60° warme wässerige Lösung des Kaliumisoeugenolsulfats Ozon, so geht das Salz in das Kaliumvanillinsulfat über, welches wiederum in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Sobald beim Abkühlen der Flüssigkeit schwerlösliches Kaliumiso-

---

1) Farmaz. Journ. 1902, 41, 267; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 164.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25, 46—49.

eugenolsulfat nicht mehr auskrystallisiert, säuert man sie mit $H_2SO_4$ an und erhitzt sie einige Minuten zum Sieden, wodurch das Vanillin als Öl ausgeschieden wird. Das Kaliumvanillinsulfat krystallisiert in kleinen, gelben Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen. In gleicher Weise gewann Verf. das Natrium- und Kaliumphenolsulfat, das Kaliumthymolsulfat (F. 80°), das Kalium-β-naphtholsulfat (F. 210°), das Kaliumbenzylsulfat (F. 233°) und das Kaliumgeraniolsulfat; letzteres ist nicht krystallisierbar.

*Einwirkung von Quecksilberoxyd auf einige organische Körper;* von A. Lumière, L. Lumière und F. Perrin [1]). Dem von A. und L. Lumière und Chevrotier dargestellten quecksilberphenoldisulfosauren Natrium analoge organische Verbindungen werden von allen Körpern mit Phenolcharakter gebildet. Ausgenommen sind die Amidophenole, welche oxydiert werden, ferner diejenigen Phenole, deren OH-Gruppe ätherifiziert ist und diejenigen, deren o- und p-Stellung besetzt ist. Das von den Verff. neuerdings dargestellte quecksilberguajakolsulfosaure Natrium gleicht in seinen Eigenschaften dem vorher genannten Salz. Diesen organischen Quecksilberverbindungen erteilen die Verfasser eine der beiden Konstitutionsformeln:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O—Hg—Hg—O\\(SO_3Na)_2(SO_3Na)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3 \qquad (NaSO_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}O\\Hg\end{matrix}\right.$$

*Darstellung metallorganischer Verbindungen des Quecksilbers mit den Sulfosäuren der Phenole und Naphtole.* D. R.-P. Nr. 132660 von Auguste Lumière und Louis Lumière in Lyon-Montplaisir. Metallorganische Verbindungen des Quecksilbers werden dadurch gewonnen, daß Natriumsalze der Mono-, Di-, Tri- oder Polysulfosäuren der Phenole und Naphtole mit Quecksilberjodid gekocht werden und die vom überschüssigen Quecksilberoxyd ev. abfiltrierte Lösung zwecks Isolierung der entstandenen Verbindungen eingedampft oder mit Alkohol gefällt wird. Die nach dem vorstehenden Verfahren erzielten Körper stellen neutrale Verbindungen dar, die in Wasser leicht löslich sind, Eiweißkörper nicht fällen, vom Organismus leicht absorbiert werden und keine Reizwirkungen ausüben. Überdies läßt sich in denselben das Quecksilber mit den üblichen Agentien nicht nachweisen [2]).

*Über die Glykokollverbindungen einiger Phenole;* von Alfred Einhorn und Hugo Hütz [3]). Die Verff. haben durch Einwirkung von Diäthylamin auf Chloracetylverbindungen der Phenole die Diäthylglykokollverbindungen einer Reihe von Phenolen dargestellt, welche nach der allgemeinen Formel $ROOCCH_2N(C_2H_5)_2$ zusammengesetzt sind, wobei R ein aromatisches Radikal bedeutet. Das Diäthylglykokollphenol bildet ein farbloses dickes Öl. Ebenso bilden die Diäthylglykokollverbindungen der 3 Kresole, des Guajakols und des Kreosols ölige Körper. Die chlor- und bromwasser-

1) Compt. rend. 132, 635—37. 2) Pharm. Ztg. 1902, 620.
3) Arch. d. Pharm 1902, 631.

stoffsauren Salze dieser Verbindungen krystallisieren gut. Als Arzneimittel von Wichtigkeit ist die Verbindung des Guajakols, welche die Verff. mit dem Namen *Guajasanol* bezeichnen. Auch das Kreosot liefert eine Diäthylglykokollverbindung, wenn man dasselbe zunächst in die Chloracetylverbindung überführt und auf diese dann Diäthylamin einwirken läßt.

*Verfahren, Phenole in Wasser löslich zu machen.* Engl. Pat. Nr. 7719 von A.-G. für Theer- und Erdölindustrie in Berlin. Da die bekannten Phenol- bezw. Kresolseifenlösungen den Nachteil bieten, sich mit stark kalkhaltigem Wasser leicht zu zersetzen, wobei die Desinfizientien sich wieder unlöslich abscheiden, suchte genannte Firma nach einem anderen Verfahren und fand, daß die Salze der Sulfo- und Disulfosäuren der Körper, welche das Anthracen im Theeröl meist begleiten, die Eigenschaft besitzen, Phenol und Kresole im weitesten Sinne wasserlöslich zu machen. Besonders eignet sich hierzu das Phenanthren in reinem wie in rohem Zustande, dessen Sulfosalze in wässeriger Lösung in hohem Maße Kresole zu lösen und gelöst zu erhalten befähigt erscheinen. Es handelt sich hier also um Präparate, die dem Solveol in ihren Eigenschaften und der Darstellungsweise nach sehr nahe stehen dürften [1]).

*Zur Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten der Phenole* empfiehlt E. Richard [2]) abweichend von den bisher hierbei eingeschlagenen Wegen, ein Verfahren, bei welchem ein durch Jodwasserstoffsäure zersetzbares Metallsalz die sekundäre Reaktion einleitet. Am besten eignet sich hierzu Natriumbikarbonat, Natriumacetat oder Dinatriumphosphat. Man kann dabei entsprechend den angewendeten Salzen verschieden vorgehen. Es wurde z. B. Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure erhalten, wenn das berechnete Jod in wässeriger Lösung in der Wärme auf eine mit Dinatriumphosphat versetzte Salicylsäurelösung einwirkte. Das Jodderivat fällt dabei aus, während Natriumjodid und -Phosphat gelöst bleiben: $C_6H_4OH.COOH + 2J + PO_4HNa_2 = C_6H_3JOHCOOH + NaJ + PO_4H_2Na$. Trijodresorcin und -Orcin erhält man auf die leichteste Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ebenso verfährt wie vorher angegeben. Dabei wird der Niederschlag aus Chloroform umkrystallisiert. Mit Hilfe von Natriumbikarbonat wurden ferner in ähnlicher Weise Monojodnaphtol, Monojodresorcin, -Orcin und -Phloroglucin dargestellt.

Die *Rotfärbung der Karbolsäure* ist nach Ansicht von J. Boes [3]) möglicherweise auf eine geringe Beimengung von *Isophenol* zurückzuführen. Nicht ausgeschlossen ist es nach Boes, daß das Phenol sich durch die Einwirkung von Licht, Spuren von Säure oder Alkali, in geringer Menge in Isophenol verwandelt wird, welches dann die Rotfärbung bedingt. Das Isophenol zu isolieren ist dem Verf. allerdings noch nicht gelungen, sodaß sich seine An-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 74. 2) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1902, 270. 3) Apoth.-Ztg. 1902, 341.

sicht vorläufig nur auf Vermutungen stützt. (Das Isophenol wurde von Brunner[1]) aus der *Isosalicylsäure* durch Erhitzen mit Kalkhydrat erhalten.)

F. T. Gordon[2]) führt das *Rotwerden der Karbolsäure* zurück auf die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon bei Gegenwart von Eisen. Letzteres wird von der Karbolsäure allmählich in Spuren aus den Flaschen, namentlich aus solchen von grünem Glase, und aus den Weissblechgefäßen aufgenommen. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd finden sich in geringer Menge in der Luft und können also bei Luftzutritt ihre Wirkung zusammen mit dem Eisen ausüben.

*Über Sanatol und Phenolschwefelsäuren als Desinfektionsmittel;* von G. Fendler[3]). Das Sanatol, ein neues Desinfektionsmittel, enthält nach den Untersuchungen des Verfassers als wirksamen Bestandteil hauptsächlich Phenolschwefelsäure. Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn man 200 g rohe Karbolsäure von 25 % Phenolgehalt mit 300 g roher Schwefelsäure von 92 % 1/4 Stunde auf 100—120° erhitzt und nach dem Erkalten mit 500 g Wasser mischt.

Das *Mikrosol,* ein Mittel zur Verhütung von Schimmel- und Schwammbildung an Balken, in Fußbodenlagen und feuchten Wänden, enthält nach einer Untersuchung von G. Fendler[4]) neben schwefelsaurem Kupfer etwa 9—10 % *phenolschwefelsaures Kupfer.*

*Darstellung nitrosierter Metallderivate des Phenols, Kresols und Naphthols.* Franz. Pat. Nr. 315695 von R. Vidal. Nach dem Verfahren des Patentes wird ein Metallsalz, wie z. B. Zink-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, mit einem Nitrit und Phenol, Kresol oder Naphthol in molekularem Verhältnis gemischt, wobei sich die Masse allmählich verflüssigt, um schließlich dicklich, dann fest und zerreiblich zu werden. Das Verfahren ist besonders geeignet, um aus dem Rohkresol die para-Verbindung abzuscheiden, indem nur eine dem Gehalt an o- und m-Kresol entsprechende Menge Natriumnitrit und Zinksalz angewendet wird[5]).

*Darstellung von Pikrinsäure.* D. R.-P. Nr. 126197 von Adolf Gutensohn in London. Pikrinsäure wird erhalten, wenn man Karbolsäure in erhitztem Paraffin- oder einem ähnlichen Mineralöl löst und diese Lösung der Salpetersäure oder einer Salpetersäure-Schwefelsäuremischung, die mit einer Schicht desselben Öles, welches zur Lösung der Karbolsäure verwendet wurde, überdeckt ist, nach und nach beimischt[6]).

Wird *Pikrinsäure* mit siedenden Ätzlaugen behandelt, so erfolgt, wie Wedekind und Haeussermann[7]) nachgewiesen haben, Abspaltung von Ammoniak; dieselbe ist nach 8stündigem Kochen beendet, und zwar wirken Kali-, Natron- und Barytlauge

---

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem u. Pharm. 1902, Nr. 11.
2) Merks Rep. 1902, 195. 3) Pharm. Ztg. 1902, 242. 4) Ebenda 1902, 599. 5) Ebenda 1902, 45. 6) Ebenda 1902, 378.
7) Berichte d. D. chem. Ges. 1902, 1133.

gleich stark. Die Menge des entstandenen Ammoniakgases beträgt durchschnittlich 5,9 % $NH_3$. Die Bildung von Ammoniak ist jedenfalls auf Verseifung intermediär gebildeter Blausäure zurückzuführen; da beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schwacher Blausäuregeruch bemerklich ist, so hat sich ein kleiner Teil des Stickstoffs der Überführung in Ammoniak entzogen. Außerdem entwickeln sich beim Ansäuern unter Aufbrausen erhebliche Mengen von Stickoxyden; dies beweist, daß Alkalipikrate beim Kochen mit Ätzlaugen Alkalinitrit abspalten. Der chemische Vorgang, der sich bei den geschilderten Versuchen abspielt, ist also ein sehr komplizierter und bezeugt die große, in der Pikrinsäuremolekel herrschende Spannung.

*Entfernung von Pikrinsäureflecken.* Zur Beseitigung von Pikrinsäureflecken aus Wäsche und von der Haut wurde von Brynk [1]) empfohlen, die Haut oder das betreffende Gewebe mit einer Lösung von 10 T. Natriumbenzoat und 40 T. Borsäure in 1000 T. Wasser zu bearbeiten.

*Trennung von Parakresol und Metakresol.* D. R.-P. Nr. 137584 der Firma Rud. Rütgers in Schwientochlowitz. Man versetzt das auf Wasserbadtemperatur gebrachte wasserfreie technische Kresolgemisch unter Umrühren mit etwa dem zehnten Teil seines Gewichtes an entwässerter Oxalsäure und erwärmt so lange weiter, bis sämtliche Oxalsäure in Lösung gegangen ist. Nach erfolgter Lösung läßt man erkalten, wodurch der gebildete Oxalsäureester des p-Kresols zur Krystallisation gebracht wird. (Das m-Kresol unterliegt unter diesen Verhältnissen nicht der Esterifizierung.) Der p-Kresoloxalsäureester bildet einen farblosen, ziemlich luftbeständigen, in schönen Blättchen sublimierenden Körper, ist sehr reaktionsfähig und wird durch Wasser leicht verseift unter Rückbildung von p-Kresol und Oxalsäure [2]).

*Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Thymols;* von Emil Zdarek [3]). Zur maßanalytischen Bestimmung des Thymols benutzt Verf. die Koppeschaarsche Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Karbolsäure. Es werden alle von Koppeschaar zur Bestimmung des Phenols angegebenen Reagenzien beibehalten, nur die Bromlösung wird doppelt so stark genommen. Diese Lösung wird aus 3,571 g trockenem bromsaurem Natrium und 12,178 g trockenem Bromnatrium zu 1 l Wasser hergestellt. Wurde 0,1 g zerriebenes, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes Thymol in einem Kölbchen mit 20 ccm der Bromsalzlösung und 4 ccm rauchender Salzsäure 5 Minuten hindurch kräftig geschüttelt, dann 10 ccm Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung hinzugefügt und sofort mit Natriumthiosulfat titriert, dann zeigte es sich, daß unter den eingehaltenen Bedingungen ein Bromthymol entstanden war, das 4 Atome Brom enthält. Es muß jedesmal auf Farblosigkeit titriert werden, ohne Rücksicht darauf, ob später

1) Bull. pharm. 1902, 172. 2) Pharm. Ztg. 1902, 1008.
3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 227.

die Flüssigkeit wieder blau wird. Verf. hat dieses Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit des Thymols angewandt. Das Thymol brauchte zu seiner Lösung 1176,4 Teile Wasser bei 19,4° C., 0,24 bis 0,28 Teile Weingeist von 90—91,2 Volumprozent bei 15—20° C., 0,22—0,26 Gewichtsteile Äther und 0,67—0,71 Gewichtsteile Chloroform bei 15—20° C.

*Thymolurethan* wird als Wurmmittel empfohlen. Es bildet weiße Krystalle von wenig hervortretendem Geruche, ist in Wasser löslich und wird durch Alkali unter Abscheidung von Thymol zersetzt [1]).

*Das Vorkommen von Chlorderivaten im Aristol* wurde von H. Cousin [2]) mehrfach beobachtet. Er fand bei der Analyse der Handelspräparate des Dithymoldijodids, daß der Silberniederschlag neben Jodsilber beträchtliche Mengen Chlorsilber enthielt. Daneben fand er die Präparate mit in Äther unlöslichen Salzen im Betrag von 1,4—13,5% verunreinigt. Diese Salze bestanden aus dem Jodid oder Chlorid des Kalium, Natrium und Calcium. Außer dem unlöslichen Rückstand enthielt aber auch das ätherlösliche Aristol Chlor und zwar 0,5—10,4%, während der Jodgehalt, welcher theoretisch 46,18% betragen sollte, zwischen 19,6 und 42,58% schwankte. Verf. ist daher der Meinung, daß das Aristol des Handels z. T. recht beträchtliche Verunreinigungen aufweist, die z. T. aus den Ingredienzien zur Darstellung des Präparates, z. T. auch aus dem Darstellungsprozess selbst stammen.

*Darstellung von Brenzcatechinmonomethyl- bezw. monoäthylsulfosäure.* D. R.-P. Nr. 132607 von Hoffmann-La Roche & Co. in Grenzach (Baden). Bei der Darstellung von Guajakol aus Brenzcatechin nach den üblichen Methylierungsmethoden wird bekanntlich in beträchtlicher Menge auch der Dimethyläther, also das Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$ erhalten, welches als solches eine technische Verwertung bisher nicht gefunden hat. Vorliegende Erfindung ermöglicht auf einfache Weise die Umwandlung des Veratrols in die therapeutisch wertvolle Brenzcatechinmonomethylsulfosäure. Es wurde nämlich gefunden, daß das Veratrol bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher, jedenfalls aber 80° nicht übersteigender Temperatur in nahezu quantitativer Ausbeute eine Veratrolsulfosäure liefert, welche durch Erhitzen mit Ätzalkalien unter Druck bei 180—200° unter Abspaltung einer Methylgruppe ganz glatt in die Guajakolsulfosäure des D. R.-P. Nr. 109789 übergeführt wird. In analoger Weise läßt sich der Brenzcatechindiäthyläther durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure überführen, die ihrerseits beim Erhitzen mit Ätzalkalien unter Druck glatt in die entsprechende Brenzcatechinmonoäthylsulfosäure umgewandelt wird. Durch Aussalzen der sirupösen oder wässerigen Lösung mit Kochsalz resultiert das Natriumsalz, welches schuppige, seidenglänzende, farblose Krystalle bildet [3]).

---

1) Union pharm. 1902, Juni. 2) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, Nr. 6; d. Pharm. Ztg. 1902, 270. 3) Pharm. Ztg. 1902, 589.

*Guajakolsulfonsäure.* Die Sulfonierung des Guajakols geht nach Hähle[1]) sehr leicht von statten. Mischt man einen Teil krystallisiertes Guajakol mit 2 Teilen Schwefelsäuremonohydrat, so löst sich das Guajakol allmählich und nach einigen Stunden ist die Sulfonierung beendet. Aus dem Sulfonierungsgemisch erhält man auf übliche Weise ein guajakolsulfonsaures Natrium, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, aus 80%igem Weingeist in farblosen Blättchen krystallisiert und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid veilchenblaue Färbung gibt. Auch die Ester des Guajakols, z. B. Guajakolkarbonat, lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure leicht in Sulfonsäuren umwandeln, wie für Kreosotester bereits patentiert ist. Die Sulfonsäuren dieser Ester sind übrigens im Gegensatz zu den Estern selbst therapeutisch so gut wie wirkungslos, wie das bei therapeutisch wirksamen Stoffen durch die Überführung in Sulfonsäuren gewöhnlich der Fall ist.

*Natriumsulfoguajakolat und dessen Darstellung.* Man behandelt Guajakol mit Schwefelsäure, sodaß sich eine dicke rote Masse bildet. Auf diese läßt man Calciumkarbonat einwirken, wodurch Calciumsulfoguajakolat gebildet wird und Calciumsulfat ausfällt. Die Lösung behandelt man mit Natriumkarbonat, wodurch Calciumkarbonat ausfällt und Natriumsulfoguajakolat in Lösung erhalten wird. Die Lösung enthält zwei verschiedene Guajakolsalze. Man trennt dieselben und erhält ein Natriumsulfoguajakolat in krystallinischer Form. Es bildet ein feines, krystallinisches, grauweißes Pulver, das sich in Wasser leicht, in Alkohol spärlich löst und in Äther unlöslich ist. Amer. Pat. 692588. W. C. Alpers[2]).

*Zur Bestimmung von Resorcin in seinen Lösungen* kann man nach E. Richard[3]) die Bildung von Trijodresorcin heranziehen, die vor sich geht, wenn man überschüssiges Jod bei Gegenwart von Natriumacetat auf Resorcin einwirken läßt: $C_6H_4(OH)_2 + 6J + 3CH_3COONa = C_6HJ_3(OH) + 3NaJ + CH_3COOH$. Man stellt zu diesem Zwecke eine Jodlösung mit 34,2 g Jod und einer entsprechenden Menge Jodkalium im Liter her, ferner eine Lösung von 68,4 g Natriumthiosulfat in 900 g Wasser, sowie eine 10%ige Natriumacetatlösung. Die zu prüfende, wenn nötig etwas verdünnte Resorcinlösung wird nun mit einigen Tropfen Stärkelösung und einem gemessenen Volumen Jodlösung, so daß etwas Jod im Überschuß vorhanden und die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Dann wird einige Augenblicke agitiert, ebensoviel Thiosulfatlösung zugefügt, wie Jodlösung genommen worden war, und der nun vorhandene Überschuß an Thiosulfat mittelst Jodlösung bestimmt.

Rosenfeld und Silber[4]) berichteten über *Rubrescin, einen neuen Indikator für die Alkali- und Acidimetrie.* Zur Darstellung desselben werden 50 g *Resorcin* und 25 g *Chloralhydrat* im Ölbade

1) Journ. f. prakt. Chem. 1902, 65, 95.
2) Chem.-Ztg. 1902, 187.
3) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1902, 270.
4) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 130.

zusammengeschmolzen. Bei 160° geht die Reaktion ohne Erwärmen unter Austritt von Salzsäure weiter. Die Schmelze ist unlöslich in Chloroform, wenig löslich in Äther, löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Wasser. Zur Reinigung wird sie mit Chloroform behandelt. Die 1%ige Lösung des Rubrescins ist dunkelrot; 100 ccm Wasser mit 1 Tropfen $^{n}/_{10}$ Natronlauge und mit 3—6 Tropfen der 1%igen Rubrescinlösung versetzt behalten die rote Färbung eine Stunde lang, und noch nach einem Tage ist eine rote Fluorescenz zu bemerken, während bei Phenolphthaleïn unter gleichen Bedingungen die rote Färbung in wenigen Sekunden verschwunden ist. Dasselbe günstige Resultat wird mit 1—2 Tropfen $^{n}/_{10}$ Borax, Natriumkarbonat und -bikarbonat erhalten. Mit 1 Tropfen $^{n}/_{10}$ Schwefelsäure verschwindet die rote Färbung vollständig, wenn 3 Tropfen des Indikators angewendet wurden, bei 5—6 Tropfen ist die Flüssigkeit deutlich gelb.

*Alkylderivate des Pyrogallols.* Um die bei der Alkylierung des Pyrogallols entstehenden verschiedenen Produkte näher zu charakterisieren, hat W. Hirschel[1]) absolut reines Pyrogallol mit Bromäthyl und Kali äthyliert, wobei der Hauptmenge nach der Triäthyläther entstand neben einem Gemisch mehrerer Öle, welches in folgende Fraktionen getrennt wurde: I. 121°, II. 136—138°, III. 143—144°, IV. 149—150°, V. höchst siedende Anteile; alles bei 15 mm Druck destilliert. Die Fraktionen III und IV zeigten die Zusammensetzung des Tetraäthylpyrogallols. Fraktion III bestand aus Äthylpyrogalloltriäthyläther; Fraktion IV konnte nicht genauer charakterisiert werden. Fraktion I von dem konstanten Siedepunkte 121° erwies sich als eine Verbindung der Formel $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, die Verfasser vorläufig als Äthylbrenzkatechindiäthyläther anspricht.

*Über die Pyrogallolsulfosäuren;* von Marcel Delage[2]). Verreibt man 25 g reines Pyrogallol mit 15 ccm reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und bringt dann die hellgelbe, halbflüssige Masse auf das Wasserbad, so wird dieselbe nach einigen Augenblicken flüssig, nimmt eine rosaviolette Farbe an und wird plötzlich fest. Man löst das Produkt in Wasser und sättigt die Lösung in der Kälte durch kohlensauren Kalk, filtriert ab, dampft das Filtrat im Wasserbade unter vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz ein und läßt die Masse im Vakuum krystallisieren. Man erhält so ein Gemisch von großen und kleinen Krystallen des Kalksalzes der Pyrogallolmonosulfosäure, welche verschiedenen Krystallwassergehalt besitzen. Das in großen Krystallen sich ausscheidende Kalksalz besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 4H_2O$, das in kleinen Krystallen krystallisierende die Zusammensetzung $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 6H_2O$. Beide Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, aber weder zerfließlich noch verwitternd.

1) Monatsh. f. Chem. 1902, Nr. III; d. Pharm. Ztg. 1902, 448.
2) Compt. rend. 131, 450—53.

Das in analoger Weise dargestellte Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ba + 2HO_2$. Es ist ein hellgelbes, in Wasser sehr leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Durch doppelte Umsetzung mit Alkalisulfaten erhält man die entsprechenden Kalium, Natrium- und Ammoniumsalze. Sättigt man die rohe Sulfosäure anstatt in der Kälte in der Siedehitze, so wird bedeutend mehr Calciumkarbonat verbraucht. Während des Eindampfens des Filtrates scheiden sich gelblich weiße, feine, schimmernde Blättchen ab, die in kaltem Wasser unlöslich, sich in siedendem Wasser durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs braun färben. Diese Substanz ist ein Calciumsalz der Pyrogallolmonosulfosäure von folgender Zusammensetzung:

$$(OH)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix} O---Ca---O \\ SO_3-Ca-SO_3 \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Eine der Phenolgruppen ist durch Calcium gesättigt. Das entsprechende Baryumsalz ließ sich wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht isolieren.

*Über die Pyrogallolsulfosäuren;* von Marcel Delage[1]). Hinsichtlich der Acidität der Pyrogallolmono- und -disulfosäure konnte Verf. konstatieren, daß die Disulfosäure in Gegenwart von Phenolphthaleïn durch 3 Mol. KOH, die Monosulfosäure weniger scharf durch 2 Mol. KOH neutralisiert wird. Lackmus ist bei beiden Säuren als Indikator unbrauchbar. — Von Salzen der Pyrogallolmonosulfosäure stellte Verf. noch folgende dar: Kaliumsalz $K.C_6H_5O_6S.2H_2O$, große, durchscheinende, schwach gelb gefärbte, klinorhombische, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln, das Natriumsalz, $Na.C_6H_5O_6S.2H_2O$ große, hellgelbe, klinorhombische, wasserlösliche Prismen und das Ammoniumsalz, $NH_4.C_6H_5O_6S.H_2O$, sehr große farblose, durchscheinende, in Wasser sehr leicht lösliche klinorhombische Prismen oder Nadeln. — Von Salzen der Pyrogallodisulfosäure werden folgende beschrieben: Kaliumsalz, $K_2.C_6H_4O_9S_2.2H_2O$, große, schwach gelb gefärbte, durchscheinende, wasserlösliche Krystalle, das Natriumsalz, $Na_2.C_6H_4O_6S_2.3^1/_2H_2O$, feine weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_6H_4O_9S_2.2H_2O$, sehr große, farblose, durchscheinende, in Wasser sehr leicht lösliche, leicht verwitternde Tafeln, das Aluminiumsalz, sehr kleine, gelblich weiße, sich fettig anfühlende Nadeln und das Magnesiumsalz, sehr kleine, gelblich weiße Krystalle. Die Salze des Cu, Mn, Ni und Zn sind mehr oder weniger gelb gefärbte Krystallmassen.

*Über die Pyrogallolsulfosäuren;* von Marcel Delage[2]). Zwecks Darstellung von *Pyrogalloldisulfosäure* verreibt man 25 g Pyrogallol mit 15 ccm konzentrierte $H_2SO_4$, erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade und versetzt es, kurz bevor es fest wird, mit 30 g krystallisierter Pyroschwefelsäure. Die Mischung erhitzt sich

---

1) Compt. rend. 132, 297—99.
2) Ebenda 132, 421—23.

beträchtlich und erstarrt nach einigen Minuten zu einer festen grauweißen Masse. Man nimmt diese in wenig Wasser auf und verdunstet die Lösung im Vakuum, wobei sich die freie Pyrogalloldisulfosäure $C_6H(OH)_3(SO_3H)_2$ in schwach violett gefärbten, langen, durchscheinenden Prismen abscheidet. Die Säure ist hygroskopisch; sie enthält, zwischen Fließpapier abgepreßt, 4 Mol. Wasser, von denen sie über $H_2SO_4$ nach einem Monat erst 2 Mol. verlor. Das Ba-Salz $[C_6H(OH)_3(SO_3)_2]_2Ba + {}^1/_2 H_2O$ ist ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, das Ca-Salz $[C_6H(OH)_3(SO_3)_2]_2Ca + 4H_2O$, ein gelblich weißes, feines Pulver. Ein Vergleich der Löslichkeit der Ba- und Ca-Salze der Pyrogallolmono- und -disulfosäure ergibt, daß die Löslichkeit mit der Abnahme der organischen Substanz im Molekül fällt.

*Filicinsäurebutanon.* Bei der Spaltung der Filixsäure durch längeres Erhitzen (8—10 Stunden) mit Natronlauge und Zinkstaub erhält man bekanntlich als Hauptprodukt Filicinsäure. Führt man die Behandlung aber nur etwa 5 Minuten durch, so gelangt man nach R. Boehm[1]) zum Filicinsäure-n-butanon $C_{12}H_{16}O_4$, welches aus Xylol in wasserfreien, farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 95° krystallisiert; aus der Xylollösung durch Wasserzusatz abgeschieden, krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser nach der Formel $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$ in perlmutterglänzenden, bei 65° schmelzenden Blättchen. Durch 10—12stündiges Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub wird die Verbindung quantitativ in Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$ und Buttersäure zerlegt: $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + C_4H_8O_2$. Das Butanon kann wie aus Filixsäure auf dieselbe Weise auch aus Flavaspidsäure erhalten werden. In pharmakologischer Hinsicht ist es als die spezifisch wirksame Komponente der Filixsäuregruppe anzusehen. Es kommen ihm, wenn auch in geringerer Intensität, die gleichen charakteristischen Wirkungen auf den Tierkörper zu wie den Muttersubstanzen: Filixsäure, Flavaspidsäure, Albaspidin, Aspidin. Durch die Elimination des Butyryls geht die Wirkung verloren: Filicinsäure ist unwirksam.

*Aspidinol,* ein im äther. Extrakte der Rhizome von Aspidium Filix mas, Aspid. spinulosum, Athyrium Filix femina enthaltener krystallinischer Körper, hat, wie R. Boehm[2]) schon vor mehreren Jahren nachgewiesen hat, die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_4$. Das Aspidinol ist isomer mit dem Filicinsäurebutanon. Es wird durch zehnstündiges Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub quantitativ in Methylphloroglucinmonomethyläther und Normalbuttersäure gespalten: $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + C_4H_8O_2$. Das Aspidinol enthält ein Methoxyl und zwei Hydroxyle und entspricht der Formel $C_7H_4(OH)_2(OCH_3)(CO.C_3H_7)$, die Butyrylgruppe ist somit nicht an Sauerstoff gebunden. Das Aspidinol ist demnach als Methylphloroglucinmonomethyläther-n-butanon zu definieren.

1) Liebigs Annal. d. Chem. 1901, 318, 230.
2) Ebenda 1901, 318, 245.

## c. Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

*Darstellung von Vanillin.* Franz Pat. 316526 von W. Langot und Froger in Delapierre. Die Darstellung des Vanillins nach vorliegendem Verfahrem beruht auf der Oxydation des Eugenols durch Vermittlung eines Terpens. Praktisch kann in der Weise verfahren werden, daß man poröse unorganische Körper, wie Asbestgewebe, mit Eugenol tränkt und darauf bei Temperaturen zwischen 25 und 45° C. einen mit Terpentindämpfen gemischten starken Luftstrom wirken läßt. Zur Verstärkung der Oxydationswirkung kann ein mit Sauerstoff angereicherter Luftstrom Verwendung finden. Die Extraktion und Aufarbeitung des gebildeten Vanillins erfolgt in bekannter Weise[1]).

M. Rogow[2]) studierte die *Einwirkung von Benzaldehyd auf Vanillin.* Bei der Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde werden Dialdehyde erhalten, die bei Fettaldehyden Derivate des Diphenylmethans, bei aromatischen Aldehyden Abkömmlinge des Triphenylmethans sind; als Kondensationsmittel gebrauchte der Verfasser Zinkchlorid. So wurde aus Benzaldehyd und Vanillin nach der Gleichung: $C_6H_5.COH + 2C_6H_3(COH).(OCH_3).OH = {}^{H}_{C_6H_5}>C<{}^{C_6H_2(COH).(OCH_3).OH}_{C_6H_2(COH).(OCH_3).OH} + H_2O$ Benzaldivanillin erhalten. Dasselbe bildet leichte, weiße, mikroskopische Nadeln, die bei 221,5—222,5° schmelzen. Es reduziert eine alkalisch-ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen, ist löslich in Ammonik, Natronlauge und Sodalösung.

Über die *Löslichkeit von benzoësaurem Silber* in Alkohol findet sich in Beilsteins Handbuch, in Fehlings Handwörterbuch und in einer Reihe von anderen chemischen Lehr- und Handbüchern, die irrige Angabe, es sei in 1,96 Teilen Alkohol löslich. C. Liebermann[3]) macht darauf aufmerksam, daß es sich um eine Verwechselung mit Benzoësäure handelt, die in diesem Verhältnisse in Alkohol löslich ist. Wie Verfasser gefunden hat, löst sich das Silbersalz in 5910 Teilen kalten und 2150 Teilen siedenden Alkohols.

*Über einige neue Metallsaccharinate;* von H. Defournel[4]) Das Fahlbergsche Saccharin $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>NH$ vermag sich infolge seines saueren Charakters leicht mit den organischen und anorganischen Basen zu gut definierten krystallinischen Salzen zu verbinden. Fahlberg und List haben bereits das Na-Salz, Ramsen und Palmer das K-, Ba- und Ag-Salz studiert. Die übrigen Mineralsalze lassen sich auf zweierlei Weise gewinnen. 1. Durch doppelte Umsetzung zwischen Natriumsaccharinat und den Metallsulfaten in wässeriger oder alkoholischer Lösung. 2. Durch Zer-

1) Pharm. Ztg. 1902, 429. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 34, 3881.
3) Ebenda 1902, 35, 1004.
4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 25, 322—29.

setzung der Karbonate durch freies Saccharin. Dargestellt wurden auf diese Weise das Li-, Cu-, Ca-, Sr-, Mg-, Zn-, Hg-, Cd-, Pb-, Mn-, Co-, Fe- und Ni-Salz. — Das Ammoniumsalz $C_7H_4O_3NS \cdot NH_4$ erhält man durch Auflösen von Saccharin in $NH_3$ und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in Form weißer Krystalle, die bei 150° schmelzen, in kaltem und heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Es besitzt einen noch süßeren Geschmack, als das freie Saccharin und ist in Frankreich unter dem Namen Sucramin patentiert. — Lithiumsalz, $C_7H_4O_3NSLi \cdot 3H_2O$, kleine, weiße Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Kupfersalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$, lange, smaragdgrüne Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser und Aceton, schmecken stark zusammenziehend und haben fast gänzlich den süßen Geschmack des Saccharins verloren. Eine Lösung in Ammoniak scheidet beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels große, violettblaue, in Wasser und Alkohol kaum lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $(C_7H_4O_3NS)_2Cu \cdot H_2O \cdot 3NH_3$ ab. — Kalksalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Ca \cdot 11H_2O$, weiße, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. — Strontiumsalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Sr \cdot 2H_2O$, weiße, wasserlösliche, an der Luft leicht verwitternde Krystalle, die bei 35° am leichtesten löslich sind. — Magnesiumsalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Mg \cdot 5H_2O$, seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallbüschel, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Zinksalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Zn \cdot 6H_2O$, schöne, durchscheinende, wasserlösliche Prismen, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. — Quecksilbersalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Hg$, weiße, perlmutterglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, die in ihrer Form an Natriumsalicylat erinnern. — Kadmiumsalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Cd \cdot 2H_2O$, kleine, an der Luft verwitternde Krystalle, die in Wasser und Äther wenig, in Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Chloroform und Aceton unlöslich sind. — Bleisalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Pb$, weiße, prismatische, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle. — Mangansalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Mn \cdot 4H_2O$, rötlich weiße, prismatische, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. — Kobaltsalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Co \cdot 5H_2O$, rotviolette, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. — Eisensalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Fe \cdot 7H_2O$, kleine gelbe, zuerst süß, dann zusammenziehend und tintenartig schmeckende Krystalle oder Blättchen, die sich in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln garnicht lösen. — Nickelsalz, $(C_7H_4O_3NS)_2Ni \cdot 5H_2O$, kleine, grüne, an der Luft verwitternde Krystalle, die sich in heißem Ammoniak lösen und beim Erkalten himmelblaue Krystalle von der Zusammensetzung $(C_7H_4O_3NS)_2Ni \cdot H_2O \cdot 4NH_3$ abscheiden.

*Benzozon* nennen Parke Davis & Co.[1]) in Detroit (Michigan)

---

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1673; d. Pharm. Ztg. 1902, 638.

das von C. Freer und G. Novy als keimtötendes Mittel erprobte *Benzoylacetylperoxyd*, welches bei 40—41° schmelzende, in wasserfreiem Zustande beständige Krystalle bildet, die sich leicht in Wasser lösen. Es kommt jedoch nicht rein, sondern mit einem indifferenten Körper gemischt in den Handel und wird in Form von Lösungen, Streupulver oder Salben äußerlich, jedoch auch innerlich zu 0,2—0,3 grm dreimal täglich in Kapseln verordnet. Man erhält das reine Präparat auf folgende Weise: Gleiche Gewichtsteile Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid werden gemischt. Mit der Mischung tränkt man Filtrirpapier- oder Musselinstreifen und trocknet dieselben in einem abgesperrten Raume im Luftstrom. Ist der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden, ein Zeichen, daß die Umsetzung in Peroxyd geschehen ist, so extrahiert man die Streifen mit niedrig siedendem Petroleumäther, destilliert denselben dann zum Teil vorsichtig bei niedriger Temperatur (höchstens 80° C.) ab und stellt den Rest der Lösung in eine Kältemischung. Es krystallisiert dann bald das reine Benzoylacetylperoxyd aus. Im reinen trocknen Zustande wirkt dasselbe kaum oxydierend, dagegen ist seine wässerige Lösung infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit ein stark oxydierendes Agens, welches dem Wasserstoffsuperoxyd durchaus überlegen ist und noch in 0,01prozentiger Lösung auch die widerstandsfähigsten Keime sicher zerstören soll

*Darstellung von Salicylsäure.* Bei der synthetischen Darstellung von Phenol aus benzolsulfosaurem Natrium durch Verschmelzen mit Ätznatron erfolgt die Umsetzung im wesentlichen nach folgender Gleichung: $C_6H_5SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$. Das hierbei resultierende Gemisch aus Phenolnatrium und Natriumsulfit kann direkt oder nach Abtrennung eines Teiles des Alkalisulfits durch Behandeln mit Kohlensäure in Salicylsäure übergeführt werden. Hierdurch wird ein zweifacher Vorteil erzielt: Durch die Gegenwart des Natriumsulfits wird die Oxydation und Färbung des Phenolnatriums auf ein Minimum reduziert und infolgedessen die Reinigung der Salicylsäure wesentlich erleichtert; ferner wird die Abscheidung und Reinigung des Phenols umgangen und dadurch eine wesentliche Ersparnis an Zeit und Arbeit erreicht. D. R.-P. 133500. Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering in Berlin.

*Alkyloxymethylester der Salicylsäure und Darstellung derselben.* Die neuen Alkyloxymethylester der Salicylsäure von der Formel $C_6H_4(OH).CO.O.CH_2.OR$, in welcher R ein Alkylradikal bedeutet, werden dargestellt, indem man Salze der Salicylsäure mit Halogenmethylalkyläthern von der Formel $X.CH_2.OR$ behandelt und danach die entstehenden Alkyloxymethylester der Salicylsäure aus dem Reaktionsgemische abscheidet. Die neuen Ester lösen sich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Die alkoholischen Lösungen lösen sich mit Eisenchlorid violett. So erhält man aus Natriumsalicylat und Monochlordimethyläther, $CH_2Cl.O.CH_3$, den Methyloxymethylester der Salicylsäure, welcher eine klare geruchlose Flüssigkeit ist, die bei 153° C. unter ca.

32 mm siedet. Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren spaltet sich der Ester in Salicylsäure, Formaldehyd und Methylalkohol. Die neuen Ester besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften. Amer. Pat. 706018. J. Callsen, übertragen auf die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld[1]).

*Salicylsäureamylester,* Amylium salicylicum $C_6H_4(OH)COOC_5H_{11}$ wurde von Lyonnet dargestellt und an Stelle des Methyläthers angewandt, von welchem es sich vorteilhaft durch einen viel weniger intensiven Geschmack unterscheidet. Der Amylester der Salicylsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 270° siedet und einen an Salol erinnernden Geschmack besitzt. In Wasser ist der Ester unlöslich, leicht dagegen löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

*Darstellung von Salicylid.* D. R.-P. No. 134234 von F. Hoffmann-La Roche & Co. in Grenzach. Versuche ergaben, daß die Acetsalicylsäure bereits beim Erhitzen auf 150—160° sehr allmählich unter Essigsäureabspaltung Salicylid zu liefern beginnt, doch ist die Reaktion erst nach 5—6stündigem Erhitzen bei 200 bis 210° eine vollständige bezw. nahezu quantitative. Das so erhaltene Salicylid $H_7C_4O_2$ bildet ein weißes, in Wasser und Äther so gut wie unlösliches, in heißem Alkohol sehr schwer lösliches, völlig geschmackloses Pulver. Es findet Gebrauch in der Pharmacie und soll auch als Ausgangsmaterial für andere Derivate, z. B. Nitrosalicylid, dienen[3]).

*Disalicylid* stellten Einhorn und Pfeiffer[4]) dar, während bis jetzt von den Anhydriden der Salicylsäure am besten das Tetra- und Polysalicylid charakterisiert waren. Unter geeigneten Bedingungen wurde in eine Lösung von Salicylsäure in Pyridin Phosgen eingeleitet, die Reaktionsmasse einige Tage stehen gelassen und dann in sehr verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das ausgeschiedene, weiße amorphe Produkt wurde in Eisessig gelöst, woraus das Disalicylid auskrystallisiert, mehrmals aus Eisessig und zuletzt aus Chloroform umkrystallisiert wird. Das Disalicylid $C_{14}H_8O_4$ krystallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmp. 200 bis 201° und destilliert unzersetzt. Diese Methode, welche von der Salicylsäure zum Disalicylid führt, läßt sich auch auf andere o-Oxysäuren der aromatischen Reihe übertragen.

*Methylendisalicylsäure und deren Darstellung.* Wenn man eine gesättigte alkoholische Lösung von Salicylsäure zum Sieden erhitzt und nach einander in kleinen Mengen konzentrierte Salzsäure und Formaldehyd zugiebt oder die beiden lezten Substanzen in Gasform einleitet, so erhält man einen Niederschlag, welchen man von aller Salzsäure und unveränderter Salicylsäure durch wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser befreit. Der Niederschlag stellt die Methylendisalicylsäure dar, ein geschmackloses, sehr feines, rahmweißes Pulver von körniger Struktur; es schmilzt

1) Chem.-Ztg. 1902, 809. 2) E. Mercks Bericht über 1901.
3) Pharm. Ztg. 1902, 807. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 2951.

bei 245° C. und besitzt die empirische Formel $C_{15}H_{12}O_6$, ist sowohl in heißem, als auch in kaltem Wasser und Benzol unlöslich, schwach löslich in Chloroform und sehr löslich in Äther und kaltem Äthylalkohol. Amer. Pat. 706354. S, L. Summers, Philadelphia [1]).

*Vergleichende Untersuchungen über Aspirin Bayer und Acetylsalicylsäure Heyden*; von Utz [2]).

*Die Unverträglichkeit zwischen Aspirin und Natriumbikarbonat* ist durch E. Rousseau [3]) festgestellt worden. Werden beide Präparate in Lösung zusammengebracht oder auch trocken zusammengemischt, so erleidet das Aspirin eine teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure. Die Lösung riecht und schmeckt bald sauer und die Pulvermischung wird zunächst feucht, bäckt dann zusammen und bildet schon nach wenigen Tagen eine dunkle, halbflüssige Masse.

*Acetylsalicylsäureperoxyd,* ein neues Präparat des Aspirins, haben Uhlfelder und Vanino [4]) aus dem Acetylsalicylsäurechlorid mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd in reinem Zustande dargestellt. Dasselbe ist vielleicht berufen, einmal eine Rolle als Arzneimittel zu spielen. Zur Darstellung werden 10 grm Acetylsalicylsäurechlorid in Aceton gelöst und in diese Lösung bei 0° eine Mischung von 60 ccm Wasserstoffsuperoxyd und etwas Pyridin unter stetem Schütteln allmählich zugetropft. Wenn alles Wasserstoffdioxyd zugegeben, wird das Reaktionsgemenge stehen gelassen und häufig durchgeschüttelt. Um eine event. plötzliche Erwärmung zu verhindern, stellt man das Reaktionsgemisch in kaltes oder Eiswasser. Das bei der Reaktion gebildete Öl wird allmählich immer kompakter und manchmal sogar ganz fest. Ist das Reaktionsprodukt fest, so wird es abfiltrirt, mit Wasser wiederholt gewaschen und scharf getrocknet. Ist das Produkt ölig geblieben, so gießt man die pyridin- und acetonhaltige Flüssigkeit von dem Öle ab, gibt frisches Wasser hinzu und dekantiert abermals. Nach wiederholtem Hinzugeben von Wasser und Dekantation übergießt man das jetzt von Pyridin und Aceton befreite Öl mit absolutem Alkohol, wobei sich das Peroxyd als weißes Pulver fest abscheidet, während die nebenbei gebildete Säure gelöst wird. Das feste Peroxyd wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und scharf getrocknet. Zur Reinigung wird das Superoxyd, welches ganz trocken sein muß, entweder aus Benzol umkrystallisiert oder in der Kälte in Chloroform oder Essigäther gelöst und mit Gasolin wieder ausgefällt. Das Peroxyd läßt sich auch durch Krystallisation aus Alkohol reinigen, doch muß man hierbei sehr vorsichtig arbeiten, da sonst leicht unter Einwirkung von Sauerstoff Zersetzung eintritt. Acetylsalicylsäureperoxyd schmilzt bei 109—110°, bei Erhitzen im Kapillarröhrchen verpufft es unmerklich. Auf Zusatz von verdünnter Eisen-

1) Chem.-Ztg. 1902, 810. 2) Pharm. Centralh. 1902, 451.
3) L'Union pharm. 1902, No. 16; d. Pharm. Ztg. 1902, 917.
4) Pharm. Ztg. 1902, 847.

chloridlösung tritt keine Violettfärbung auf. Seiner Zusammensetzung nach muß angenommen werden, daß es wie Aspirin erst im alkalischen Darm in seine Komponenten gespalten wird.

Durch Einwirkung von Königswasser auf eine alkoholische Salicylsäurelösung hat J. Brunner [1]) eine Verbindung dargestellt, welche er als *Isosalicylsäure* bezeichnet. Die Verbindung, welche der Salicylsäure isomer ist, schmilzt bei 154° und liefert mit Alkalien gelb gefärbte Salze. Mit Eisenchlorid gibt sie die gleiche Reaktion wie die Salicylsäure. Mit Kalkhydrat erhitzt giebt sie, wie Brunner annimmt, ein *Isophenol,* welches anfangs farblos ist, sich aber bald blau färbt und mit Säuren eine Rotfärbung gibt. Durch schweflige Säure wird es wieder entfärbt. Es gibt mit Eisenchlorid die gleiche Reaktion wie das Phenol und reduziert Silbernitrat in der Kälte. Die Formel der Isosalicylsäure ist nach Brunner: (I)

```
          C.COOH                     C.COOH
       HC      CH                 HC       CH
  I         O               II         O
       HC      CH                 HC       CH
            CH                         CH
```

Durch naszierenden Wasserstoff wird die Isosalicylsäure wieder in Salicylsäure verwandelt. Mit Bromwasserstoff-Königswasser liefert die Salicylsäure eine *Dibromisosalicylsäure,* welche ebenfalls gelb gefärbte Salze liefert. Auch Ester der Dibromsalicylsäure hat Brunner aus den entsprechenden Salicylsäureestern dargestellt. Die Konstitution der Isosalicylsäure wurde von Brunner später [2]) durch die Formel II erklärt.

*Über die Einwirkung von Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf o-Amidobenzoësäure;* von Karl Goldschmidt [3]). H. Mehner hat bei der Einwirkung von Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf o-Amidobenzoësäure und den Methylester der Säure amorphe Körper erhalten, die Verf. näher untersuchte. Aus Formaldehyd, Salzsäure und Amidobenzoësäuremethylester entstand ein amorpher hochschmelzender Körper von der Formel $C_9O_2NClH_{10}$, dem Verf. folgende Konstitution geben möchte: $C_6H_4(COOCH_3)NHCH_2Cl$. Es gelingt beim Eintragen des Körpers in sehr verdünnte Natronlauge, die freie Base als amorphes Pulver zu erhalten. o-Amidobenzoësäure, Formaldehyd und Salzsäure liefern einen roten amorphen Körper, der in heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser leicht löslich ist. Verf. nimmt für diese Verbindung folgende Konstitution an:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NHCH_2OCH_2NH \\ COOH \qquad\quad HOOC \end{matrix} > C_6H_4.$$

Dieser Körper besitzt desinfizierende Eigenschaften und könnte zur

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, No. 11.
2) Ebenda No. 24. 3) Chem.-Ztg. 1902, 179.

Darmdesinfizierung Verwendung finden; er hemmt die Butter- und Milchsäuregärung im Darme.

*Über Anästhetica;* von C. Goldschmidt[1]). Aus *p-Phenetidin* und seinen Homologen wurden mit Orthoameisensäureester nach der Reaktion von Claisen anästhetisch wirkende Körper vom Typus des Methylen-di-p-phenetidins gewonnen: $H_5C_2O.C_6H_4.N:CH.NH.C_6H_4.OC_2H_5$. Aus p-Amidobenzoësäure läßt sich leicht ein gleicher Körper bereiten, der in Sodalösung leicht löslich ist und als anästhetisches, antiseptisches Streupulver verwendet werden kann. Zu seiner Darstellung kocht man p-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit einem geringen Überschusse von Orthoameisensäureester auf dem Wasserbade; nach 10 Minuten scheidet sich ein krystallinischer, gelblich weißer Körper aus, der in Alkalien und Alkalikarbonaten leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 235° C. Seine Konstitution ist die folgende: $HOOC.C_6H_4.N:CH.NH.C_6H_4.COOH$. Der in analoger Weise aus m-Amidobenzoësäure gewonnene Körper schmilzt bei 250° C. Aus o-Amidobenzoësäure wird ein weniger beständiger Körper erhalten. Wird p-Amidobenzoësäuremethylester in alkoholischer Lösung mit Orthoameisensäureester versetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag. Dieser Körper schmilzt über 240°. Durch Wasser wird aus der alkoholischen Lösung eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 209° C. ausgeschieden. Beide Körper haben keine besonderen schmerzstillenden Eigenschaften.

*Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Anthranilsäuremethylester* empfiehlt Erdmann[2]) die Bildung eines Azofarbstoffes, z. B. mit β-Naphtholdisulfosäure R und die kolorimetrische Bestimmung. Bei sehr kleinen Mengen des Esters zieht er eine Titration der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung des diazotierten Anthranilsäureesters mit alkalischer Lösung von β-Naphtol vor. Der entstehende Farbstoff fällt unlöslich aus und durch Tüpfelprobe oder durch Prüfung des Filtrates mit Diazoverbindung oder Naphthollösung läßt sich der Endpunkt der Reaktion scharf ermitteln. Der Farbstoff ist gelbrot und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Farbe. Wenige Milligramme des Esters lassen sich so noch quantitativ bestimmen. Durch Methylanthranilsäuremethylester wird die Bestimmung nicht beeinflußt.

*Übergang von Anethol in Anissäure durch 5 aufeinander folgende Oxydationen* von J. Bougault[3]). Die Oxydation des Anethols $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ zu dem Aldehyd $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$ durch Jod und gelbes Quecksilberoxyd in Gegenwart von Alkohol und die Überführung dieses Aldehyds in die p-Methoxyhydratropasäure $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).COOH$ mit Hülfe von Silberoxyd ist vom Verf. bereits früher ausgeführt worden.

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 743. 2) Ebenda, Rep. 40.
3) Compt. rend. 132, 782—84.

Letztere Säure geht nun durch Einwirkung von Chromsäuregemisch in p-Methoxyacetophenon $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$ über. Dieses wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zur p-Methoxyphenylglyoxylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.COOH$ und letztere durch das gleiche Oxydationsmittel in saurer Lösung zur Anissäure $CH_3O.C_6H_4.COOH$ oxydiert.

*Darstellung von Zimtsäurebenzylester.* Den Zimtsäurebenzylester erhält man in guter Ausbeute und rein, wenn man Benzylchlorid mit zimtsauren Alkalisalzen ohne Lösungsmittel verschmilzt. Man reibt z. B. 2 Mol. zimtsaures Natrium mit 1 Mol. Benzylchlorid zusammen, stampft die Masse in einen Kolben fest ein, setzt ein Thermometer in die Masse selbst und erhitzt im Ölbade bis etwa 140°. Diese Temperatur hält man 14—16 Stunden inne. Die Schmelze wird mit Wasser und etwas Soda ausgekocht, der ölige Äther tüchtig mit Wasserdampf ausgeblasen und erkalten gelassen. Er erstarrt rasch und schmilzt bei 34,5—35°. Er ist vollkommen geruchlos und soll in der Therapie Anwendung finden. (D. R.-P. 126649, Kalle & Co., Biebrich a. Rh.)

*Über die Methoxyhydratropasäure, erhalten durch Oxydation des Anethols. Identität der Phloretinsäure und der Hydro-p-Cumarsäure;* von J. Bougault[1]). Die weitere Untersuchung der durch Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Anethol entstehenden Oxydationsprodukte hat ergeben, daß die Säure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.COOH$ mit der Methylphloretinsäure und der Methylhydro-p-Cumarsäure isomer ist. Da jedoch die Theorie nur 2 Isomere zuläßt, so hat Verf. die von Hlasiwetz im Jahre 1855 beschriebene Phloretinsäure und die von demselben Autor 12 Jahre später dargestellte p-Hydrocumarsäure von neuem untersucht und ihre Identität festgestellt. Da die Konstitution der p-Hydrocumarsäure durch die von Stöhr ausgeführte Synthese zu $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$ sicher gestellt ist, besitzt die vom Verf. aus Anethol dargestellte die bisher der Methylphloretinsäure zuerteilte Formel $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).COOH$. Die letztere Säure ist demnach als Methoxyhydratropasäure zu bezeichnen und dem korrespondierenden Aldehyd die Formel $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$ zuzuerteilen. Der Übergang von Anethol $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ in den erwähnten Aldehyd durch einfache Sauerstoffaufnahme erklärt sich leichter, wenn man für die Propenylseitenkette $—CH:CH.CH_3$ die Trimethylenform $—CH\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$ annimmt.

*Acetyltropasäure* wird nach O. Hesse[2]) leicht erhalten durch Erwärmen von Tropasäure mit Essigsäureanhydrid und Verdunstenlassen bei 50—60°. Es bleibt Acetyltropasäure $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$ als blätterige Krystallmasse zurück. Die Acetyltropasäure bildet weiße, blätterige, bei 80° schmelzende Krystalle; sie ist leicht löslich im Äther, Alkohol, Chloroform, wenig in Benzol, nahezu un-

---

1) Compt. rend. 131, 42—45. 2) Journ. prakt. Chem. 1901, 64, 274.

löslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser. Beim Verseifen mit Kalilauge wird sie in Tropasäure und Essigsäure gespalten: $C_9H_9(C_2H_3O)O_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_2H_4O_2$.

*Bei der Gewinnung von Gallussäure* bereitet es Schwierigkeiten, die nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge in der Mutterlauge zurückbleibende Säuremenge rein zu gewinnen. Nach Heinemann[1]) kann man sie zum weitaus größten Theile in Form des Bleisalzes nahezu rein abscheiden. Man verwendet auf 1 Mol. Säure 1—1,25 Mol. Blei in der Form von essigsaurem oder basisch essigsaurem Blei in ganz schwach essigsaurer Lösung und hält die Konzentration so, daß nicht mehr als 2 % freie Essigsäure entstehen können. Der entstehende Niederschlag wird mit Wasser oder schwacher Essigsäure gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch man eine Lösung erhält, aus der die Gallussäure rein auskrystallisiert.

*Die Umwandlung von Tannin in Gallussäure* geschieht nach einem Patente von Calmette[2]) durch den hydrolysierenden Einfluß eines dem Gallapfel eigentümlichen Pilzes, Aspergillus gallomyces, der sich von A. niger und Penicillium glaucum durch grauweiße Früchte unterscheidet. Das klare, tanninhaltige Extrakt wird in einen aseptischen, mit kräftigem Rührwerk und einer Vorrichtung zur Einführung von Luft in seinem unteren Teile versehenen Bottich gefüllt, durch Einleiten von Dampf bei 100° sterilisiert, dann kräftig mittelst durch Watte filtrierter Luft gelüftet und durch Außenkühlung auf 35—42° gebracht auf welcher Temperatur die Flüssigkeit weiterhin erhalten wird. Man beschickt den Bottich mit der Reinkultur des Pilzes und überläßt die Flüssigkeit unter beständigem kräftigen Rühren und Einführen von filtrierter Luft der Gährung und gewinnt die Gallussäure durch Konzentration und Auskrystallisieren.

*Zur Erkennung und Bestimmung der Gallussäure in Gerbstoffen* kann man nach Spica[3]) eine Kaliumplumbitlösung verwenden, die man darstellt, indem man Bleiessig durch Kaliumhydroxyd fällt und den Niederschlag mit der nötigen (nicht überschüssigen) Menge Kaliumhydroxydlösung löst. Wird diese Lösung mit verdünnter Gallussäurelösung zusammengeschüttelt, sodaß Oxydation durch die Luft eintreten kann, und dann mit Wasser verdünnt, so tritt eine kermesrote Färbung ein. Diese Reaktion wird von Gerbsäure weder gegeben noch verhindert. Man kann sie auch zur kolorimetrischen Bestimmung der Gallussäure benutzen.

*Über das angebliche Wismutoxyjodidgallat;* von Paul Thibault[4]). Die Untersuchung des sogen. Wismutoxyjodidgallats von Lüdy und des Wismutjodgallats von Frizzi durch den Verf. hat ergeben, daß beide Präparate identisch sind. Sie bestehen aus einem Gemisch von Wismutgallussäure und Wismuttrijodid, deren

---

1) Chem.-Ztg. 1901, 1065. 2) Chem.-Ztg. 1902, 235.
3) Chem Ztg. 1902, Rep. 4.
4) Journ. Chim. Pharm. 1902, XVI, S. 145.

Mengen je nach der Darstellungsweise wechseln. Sie sind daher keine Präparate von konstanter Zusammensetzung.

*Die Darstellung eines Hydrargyrum tannicum von gleichmäßigem Quecksilbergehalt* geschieht nach Zdarek[1]) auf folgende Weise: 20 g frisch dargestelltes salpetersaures Quecksilberoxydul werden mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, zu feinstem Pulver zerrieben, dann werden 12 g Acidum tannicum und 20 g Wasser zugegeben und das ganze während einer halben Stunde gerieben. Die unlösliche Verbindung wird mit viel destilliertem Wasser gemengt und durch wiederholte Dekantation mit neuen Wasserportionen so lange gewaschen, bis das Waschwasser frei von Salpetersäure ist. Der feuchte, gewaschene Niederschlag wird abgepreßt und bei ungefähr 30° C. getrocknet. Das so gewonnene Präparat enthielt im Mittel 55,71 % Hg, entsprechend der Formel $C_{14}H_8Hg_2O_9$ (mit 55,57 % Quecksilber). Das andauernde Verreiben des Mercuronitrats mit Gerbsäure und Wasser ist für die Erzielung eines guten Präparates unerläßlich. Verreibt man nur kurze Zeit, so erhält man ein Präparat mit höherem Quecksilbergehalt; offenbar ist dann basisches Salz beigemischt. Durch ganz kurzes Verreiben wurden in drei Fällen Präparate erhalten, deren Quecksilbergehalte 82,15 %, 69,08 % und 68,59 % betrugen. Im Handel fand Verf. Präparate, deren Quecksilbergehalt nur 40,7 % betrug.

*Zur Darstellung von fast geschmacklosen Bromtanninverbindungen* behandelt man nach einem Patente der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Bromtanninlösungen mit Formaldehyd und fällt die Kondensationsprodukte aus. 15 Gew.-Th. Tannin werden in 75 Vol.-Th. Alkohol von 95 % gelöst und dazu bei gewöhnlicher Temperatur 15 Gew.-Th. Brom zur Bildung von Dibromtannin hinzugefügt. Die Lösung erwärmt sich stark und wird am Ende der Reaktion hell. Zu dieser Bromtanninlösung setzt man 7,5 Vol.-Th. 40 %igen Formaldehyds hinzu, läßt eine Stunde stehen und bringt die entstandene Verbindung durch Zusatz von 350 Vol.-Th. konzentrierter Salzsäure zur Ausscheidung. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es enthält 25 % Brom[2]).

*Das Pentabenzoyltannin* hat Vournasos[3]) näher studiert. Das Pentabenzoyltannin (acide pentabenzoyltannique) erhielt Verf. durch direkte Einwirkung von 5 Th. Benzoylchlorid auf 1 Th. gereinigtes Tannin. Nach fünfstündigem Erhitzen im Ölbad hat sich dabei alles Tannin unter Salzsäureentwicklung gelöst. Man destilliert dann den Überschuß von Benzoylchlorid ab, erhitzt den Rückstand mit 10 Th. Alkohol eine Stunde lang auf dem Wasserbade, läßt erkalten und wäscht das nunmehr von dem Alkohol getrennte Benzoyltannin nochmals mit Alkohol. Man löst es schließlich in Aceton

---

1) Pharm. Post 1901, Nr. 52; d. Pharm. Ztg. 1902, 91.
2) Chem. Ztg. 1901, 1017.
3) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XVI, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1902, 803.

und fällt es mit Alkohol wieder aus, was mehrmals wiederholt werden kann. Man erhält so das Pentabenzoyltannin absolut rein als gelblichweißes, leichtes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, leicht löslich in Aceton, Benzol, Benzoylchlorid. Aus Äther, in dem es schwer löslich ist, erhält man es in feinen, bei 140° schmelzenden Nadeln. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich das Präparat. Das Benzoyltannin, in welchem 5 Hydroxylgruppen durch das Benzoësäureradikal ersetzt sind, gibt die charakteristischen Reaktionen des Tannins nicht mehr, weder mit Eisenchlorid, noch mit Kupferchlorid oder Silbernitrat. Es fällt weder Eiweiß, noch Leim, noch Alkaloide. Es erhält aber die Eigenschaften des unveränderten Tannins wieder, wenn man es auf irgend eine Weise der Verseifung unterwirft, wobei Tannin regeneriert wird. Eine Hydroxylgruppe im Pentabenzoyltannin läßt sich durch einwertige Metalle ersetzen.

*Darstellung einer Verbindung von Guajakol, Zimtsäure und Tannin.* D. R.-P. Nr. 133299. Von A. Nissel in Miechowitz, O.-S. Man behandelt Guajakol, Tannin und Zimtsäure in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid und erhitzt schließlich am Rückflußkühler. Zur Ausführung des Verfahrens werden in einem Glaskolben 124 Th. Guajakol, 312 Th. Tannin und 148 Th. Zimtsäure in überschüssigem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wird allmählich die erforderliche Menge Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid unter starkem Abkühlen des Kolbens hinzugefügt. Es tritt eine ziemlich heftige Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, und es muß der Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser während der Dauer der Einwirkung gekühlt werden. Sobald alles Phosphoroxy- oder -pentachlorid zugesetzt worden ist, wird durch Erwärmen unter Benutzung eines Rückflußkühlers die Reaktion zu Ende geführt. Hierbei scheidet sich ein feines Pulver aus, welches durch Filtration und wiederholtes Auswaschen mit Alkohol gereinigt wird. Dasselbe stellt eine Verbindung von Guajakol, Zimtsäure und Tannin dar. Der Körper ist in kaltem und heißem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Natronlauge löst er sich klar mit gelb-roter Farbe und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren in reinem Zustande ausgefällt. Er löst sich auch in heißem Pyridin und krystallisiert daraus als Pyridinsalz in prachtvollen rhombischen Nadeln. Wie die Analyse ergibt, ist er vollkommen phosphorfrei; er soll in der Medizin Verwendung finden[1]).

## d. Aminbasen.

*Neue Darstellungsmethode des Anilins und der analogen Basen;* von Paul Sabatier und J. B. Senderens[2]). Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen über die Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart fein verteilter Metalle haben die

1) Pharm. Ztg. 1902, 646. 2) Compt. rend. 133, 321—24.

Verff. gefunden, daß sich diese Methode mit Vorteil zur Reduktion der Nitrokohlenwasserstoffe benutzen lasse. Fein verteiltes reduziertes Kupfer ist für diesen Prozeß das geeignetste Metall. Die Reduktion von z. B. Nitrobenzol zu Anilin erfolgt in ganz glatter Weise, wenn Dämpfe des Nitrokohlenwasserstoffes, gemischt mit einem Überschuß von Wasserstoff über eine auf 300—400° erhitzte Schicht reduzierten Kupfers geleitet werden. Da sich das Kupfer bei diesem Prozeß nicht verändert, kann ein und dieselbe Menge Kupfer die Reaktion unbegrenzt lange unterhalten. Fehlt es an der genügenden Menge Wasserstoff, so bildet sich Azobenzol als Nebenprodukt. An Stelle von reduziertem Kupfer kann gut das zur Herstellung von unechtem Goldlack dienende fein verteilte Kupfer des Handels verwendet werden. Wie die Reduktion des Nitrobenzols verläuft auch die der homologen Nitrokohlenwasserstoffe in glatter Weise. Bei Verwendung von frisch reduziertem Nickel an Stelle von Kupfer treten leicht Nebenreaktionen ein. Bei 200° verläuft die Reaktion normal, bei 250° entsteht jedoch bereits etwas Ammoniak im Sinne der Gleichung: $C_6H_5NO_2 + 8H = C_6H_6 + NH_3 + 2H_2O$ und oberhalb 300°, vorausgesetzt, daß ein reichlicher Überschuß von Wasserstoff vorhanden ist, neben Benzol sogar Methan: $C_6H_5NO_2 + 26H = 6CH_4 + NH_3 + 2H_2O$. Ist Wasserstoff nicht in reichlicher Menge vorhanden, so bildet sich oberhalb 300° neben Anilin, Benzol und Ammoniak eine gewisse Menge von Diphenylamin. Letzterer Körper entsteht auch beim Überleiten von Anilindämpfen über reduziertes Nickel oberhalb 300° gemäß folgender Gleichung: $2C_6H_5NH_2 = NH_3 + (C_6H_5)_2NH$. Reduziertes Co und bei niedriger Temperatur reduziertes Fe wirken wie das Ni. Fein verteiltes Pt in Form von Platinschwamm, Platinschwarz, platiniertem Bimstein wirkt zwischen 230 und 310° wie das Cu. Fehlt es an dem genügenden Überschuß von Wasserstoff, so tritt hier sehr leicht Bildung von Hydrazobenzol ein. Der Wasserstoff kann bei der Reduktion der Nitroverbindungen gut durch ein Gemisch aus gleichen Volumen Wassergas, Wasserstoff und Kohlenoxyd oder auch durch gut gereinigtes Leuchtgas ersetzt werden.

*Herstellung von Acidylderivaten aromatischer Basen und von wasserfreiem Glyzerin.* Gelegentlich der Bestimmung der Konstitution der Stearinsäure ist von Pebal durch Erhitzen eines Gemisches von Stearinsäure und Anilin Stearinsäureanilid hergestellt worden. Es wurde nun gefunden, daß dieser Körper und die wenigen anderen Anilide, welche ursprünglich lediglich zu theoretisch chemischen Zwecken hergestellt worden sind, sowie auch die übrigen Acidylderivate aromatischer Basen, deren Säureradikal einer höheren Fettsäure entspricht, einen hohen technischen Wert besitzen, weil eine Beimischung derselben zu den in der Natur vorkommenden Fetten und Ölen und den durch Verseifung derselben gewonnenen Fettsäuren, sowie auch zu den fettartigen Körpern und Mineralfetten und Mineralölen eine Erhöhung der Schmelzpunkte, bezw. eine Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit der genannten Körper

zur Folge hat. In Verfolg dieser Untersuchungen wurde gefunden, daß auch bei direkter Einwirkung aromatischer Basen auf die natürlichen Fette und Öle die Acidylderivate der aromatischen Basen gebildet werden, und daß dieses Verfahren gleichzeitig ein Verfahren zur Herstellung wasserfreien Glyzerins darstellt. Als aromatische Basen kommen in Betracht: Anilin, Basen der Naphthalinreihe, aromatische Diamine, Monoalkylderivate der genannten Basen, Homologe der genannten Basen und deren Monoalkylderivate. Die Erhitzung wird unter Druck bis auf etwa 200° fortgesetzt. D. R.-P. 136274. Dr. O. Liebreich, Berlin.

*Das Atoxyl (Metaarsensäureanilid), ein neues Arsenpräparat;* von Walther Schild[1]). Das Metaarsensäureanilid oder Atoxyl, wie es Verf. nennt, ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5NHAsO_2$, die 37,69 % As, also etwa halb so viel wie die arsenige Säure enthält. Es ist ein weißes, geruchloses Pulver von schwach salzigem Geschmack, das sich in warmem Wasser bis zu 20 % löst, wovon beim Erkalten aber etwa 2 % wieder ausgeschieden werden. Die wässerigen Lösungen nehmen beim längeren Stehen eine leicht gelbliche Farbe an, ohne daß eine Zersetzung stattfindet.

*Eine Identitätsreaktion des Phenacetins,* welche gestattet, dasselbe von allen ähnlichen synthetischen Arzneimitteln sicher zu unterscheiden, gründen H. Alcock und W. Wilkins[2]) auf das Verhalten des Präparates zu heißer Schwefelsäure. In kalter konzentrierter Schwefelsäure soll Phenacetin sich bekanntlich farblos auflösen (D. A.-B. IV), ein Kriterium für die Abwesenheit von Zucker, organischen Verunreinigungen, Kohlehydraten u. s. w. Erhitzt man dagegen etwa 0,01 g Phenacetin einige Minuten lang mit 5 ccm reiner Schwefelsäure in einer Porzellanschale, so nimmt die Säure bald eine rote Färbung an. Gießt man nun die ziemlich erkaltete Flüssigkeit in möglichst viel Wasser, filtriert, wenn nötig, und fügt überschüssiges Ammoniak hinzu, so erhält man eine tief purpurfarbene Lösung, die auch in großer Verdünnung noch erkennbar ist. Phenazon, Sulfonal, Acetanilid u. a. m. geben unter denselben Bedingungen ganz andere Reaktionen.

*Acetsalicylphenetidin und dessen Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Acet-p-phenetidin mit 1 Mol. Bromsalicylsäure auf eine Temperatur von etwa 140°, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Dann läßt man die Masse erkalten, und schließlich extrahiert man den krystallinischen Körper durch ein geeignetes Lösungsmittel in reinem Zustande. Das so dargestellte Acetsalicyl-p-phenetidin von der Formel $C_{17}H_{17}NO_5$ schmilzt bei 92°, bildet weiße, atlasartige Krystalle, schmeckt schwach adstringierend und ist in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Nach einem zweiten Patente wird die Darstellung von Acetsalicylphenetidin in folgender Weise ausgeführt: Man läßt zunächst Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure und

1) Berl. klin. Wchschr. 1902, 279.
2) Pharm. Journ. 1902, No. 1680; d. Pharm. Ztg. 1902, 796.

Phenetidin bei einer Temperatur von etwa 100 ° C. reagieren, unterwirft schließlich das so gebildete reine Salicyl-p-phenetidin der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und reinigt das Produkt durch Umkrystallisieren. Dieses Acetsalicyl-p-phenetidin, das die Formel $C_{17}H_{17}NO_4$ besitzt, schmilzt bei etwa 85°, bildet weiße nadelförmige Krystalle, ist geschmacklos und löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Amer. Pat. 706355 und 706356. S. L. Summers, Philadelphia [1]).

*Darstellung von Jodderivaten aromatischer Amidosulfosäuren.* D. R.-P. No. 129808 von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Jodsubstitutionsprodukte aromatischer Amidosulfosäuren sind bisher nicht bekannt geworden. Nach der üblichen Methode der Jodirung mit Jod und Jodalkali läßt sich auch kein Jod in die aromatischen Amidosulfosäuren einführen. Dem gegenüber hat sich nun ergeben, daß man jodirte Monosulfosäuren aromatischer Monoamine glatt erhalten kann, wenn man auf die Lösungen der gekennzeichneten Monoamidomonosulfosäuren Chlorjod einwirken läßt. Je nach der Menge des angewendeten Chlorjods kann man einfach oder höher substituirte Derivate erhalten, bezw. es lassen sich die niedrig substituierten in höher substituierte Produkte überführen. Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, daß man zu einer sauren Lösung des Chlorjods die Natriumsalze der Amidosulfosäuren einlaufen läßt. Bei den Disulfosäuren versagt das Verfahren. Die nach demselben erhältlichen Produkte sollen sowohl zu therapeutischen Zwecken, als auch zur Farbstoffdarstellung Verwendung finden [2]).

*Reduktion des Phenylsenföls.* In saurer Lösung werden die Senföle durch nascierenden Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) zu dem zugehörigen Amin und Thioformaldehyd reduziert nach der Gleichung: $R.N:CS + 2H_2 = R.NH_2 + CSH_2$. A. Gutbier [3]) fand aber, daß Phenylsenföl durch nascierenden Wasserstoff — durch Aluminiumamalgam — in neutraler Lösung glatt in Diphenylsulfoharnstoff übergeführt wird, während nebenbei Methylmerkaptan entsteht. Diese Reduktion vollzieht sich demnach in zwei Phasen, indem zuerst nach der Gleichung: $2C_6H_5.N:CS + 2H_2 = (C_6H_5.NH)_2CS + CSH_2$ Sulfokarbanilid und Thioformaldehyd entstehen, welch letzterer in statu nascendi sofort durch die Reduktionsfähigkeit des aktivierten Aluminiums zu Methylmerkaptan weiter reduziert wird.

*Die pharmakodynamischen Eigenschaften der Semicarbazide* von der Formel $R.NH.NHCONH_2$ haben Lumière und Chevrottier [4]) untersucht. Es zeigten sich besonders antipyretische Eigenschaften. Die giftigen Eigenschaften der Hydrazine, von denen sich diese Semicarbazide ableiten, werden durch die Substitution der Gruppe $CO.NH_2$ für ein Wasserstoffatom der Gruppe $NH_2$ des Hydrazins beträchtlich abgeschwächt. Genauer geprüft

1) Chem.-Ztg. 1902, 809. 2) Pharm. Ztg. 1902, 287.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2033. 4) Chem.-Ztg. 1902, 744.

wurden Phenylsemicarbazid, Bromphenylsemicarbazid, Methoxy- und Äthoxyphenylsemicarbazid und m-Benzaminosemicarbazid. Letzteres nimmt wegen seiner Eigenschaften den ersten Platz unter den Antipyreticis dieser Klasse ein, die die Verfasser mit den Gattungsnamen „Kryogenine“ bezeichnen.

## II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.

*Unterscheidung von α- und β-Naphthol;* von A. Jorissen [1]). Viel besser als die von den verschiedenen Arzneibüchern vorgeschlagenen Reaktionen soll sich nachstehende Reaktion zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol eignen: Eine Probe des zu prüfenden Naphthols wird in einem Reagensglase mit 2 ccm einer Jodjodkaliumlösung (von der Konzentration des allgemein gebrauchten Alkaloidreagens) und einem Überschusse einer wässerigen Natronlauge versetzt. β-Naphthol gibt hierbei eine nicht gefärbte, klare Flüssigkeit, während α-Naphthol eine stark violette, trübe Flüssigkeit liefert. Enthält das β-Naphthol α-Naphthol, so erhält man nach Zusatz des genannten Reagens eine schwächer oder stärker gefärbte Flüssigkeit.

*Benzidinchlorhydrat* $C_{12}H_8(NH_2)_2 2HCl$ läßt sich nach W. Müller [2]) *zur titrimetrischen Bestimmung von Schwefelsäure und von Sulfaten* verwenden, da das Benzidinsulfat in Wasser fast völlig unlöslich ist und andererseits sich Benzidinsalze alkalimetrisch direkt titrieren lassen. Die Schwefelsäurebestimmung wird dann so ausgeführt, daß man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Säure in einem Kolben von 250 ccm pipettiert, einige Tropfen Phenolphtaleïn zusetzt und mit Natronlauge genau titriert, die neutralisierte Lösung auf etwa 150 ccm verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Lösung heiß geworden ist, wird Benzidinlösung im Überschuß zugegeben; für die Menge der nötigen Benzidinlösung gibt der vorher gewonnene Säuretiter Anhalt. Es genügt ein Überschuß von 20—30 % über die zur Fällung nötige Menge, um diese vollständig zu machen. Aus der heißen Lösung, die man noch einige Minuten auf dem Wasserbade stehen läßt, scheidet sich das Benzidinsulfat in feinen Krystallen ab; die Lösung wird nun abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter abfiltriert. Die Filtration geht, Dank der groben Abscheidungsform des Benzidinsulfats, sehr leicht von statten, es findet niemals ein „Durchgehen“ des Niederschlages statt. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil, etwa 50 oder 100 ccm, mit Barytwasser oder Natronlauge zurücktitriert, die Differenz des Titers der angewandten Benzidinlösung und des gefundenen Resttiters der gesammten Menge gibt die Schwefelsäure. — Soll die Schwefelsäure in einem Salz bestimmt werden, so wiegt man etwa 0,5 bis 1 g genau ab, spült diese in einen Kolben von 250 ccm, verdünnt auf etwa 150 ccm, erwärmt und verfährt wie oben.

1) Annal. chim. anal. appliq. 1902, 217; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 215.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 1587.

### 3. *Heterocyklische Verbindungen.*

*Über eine neue Reaktion des Thiophens* berichtete Kreis[1]). Wenn man in thiophenhaltigem Benzole eine geringe Menge von Thallinbase (Tetrahydro-p-oxychinolinmethyläther) löst und mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. schüttelt, so färbt sich die Salpetersäure intensiv violett, in der Nuance des Methylviolettes. Die neue Reaktion ist sehr empfindlich, da sie noch wahrnehmbar ist, wenn man Thiophen und Thallin im Verhältnis 1 : 100000 in Petroläther löst und mit 2 Vol.-pCt. Salpetersäure schüttelt. Jedoch ist die Violettfärbung nicht beständig, sondern geht durch Rot in Gelb über; auf Wasserzusatz verschwindet sie sofort. Deshalb darf die Salpetersäure nicht schwächer sein, aber auch nicht stärker, da sonst Verschmierung eintritt. Methylthiophenhaltigen Toluol gibt ein reine blaue Färbung. Mit Xylol wird eine rotbraune, weniger charakteristische Färbung erhalten.

Eine *Verbindung Hexamethylentetramin mit Anhydromethylenzitronensäure* wird, wie A. Eichengrün[2]) mitteilt, von den Elberfelder Farbwerken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter dem Namen *Helmitol* in den Handel gebracht und soll an Stelle von Urotropin arzneiliche Verwendung finden, vor dem es manche Vorzüge besitzt. Das Helmitol bildet farblose Krystalle, welche sich bei 163° zersetzen. Wasser löst etwa 7 %. In Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, in Äther unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird die Verbindung nur langsam gespalten, leicht aber durch Alkalien, welche Formaldehyd abspalten.

*Über einige Reaktionen des Hydrokumarons;* von J. Boes[3]).

*Indol* hat J. Boes[4]) aus dem Melasseteer isoliert, die Ausbeute war jedoch so gering, daß dieses Vorkommen des Indols für die praktische Darstellung desselben ohne Bedeutung ist.

*Thionaphthen* hat J. Boes[5]) aus dem Braunkohlenteer isoliert, dagegen konnte derselbe im amerikanischen Rohpetroleum und im Torfteer nicht aufgefunden werden, obgleich der letztere ähnlich zusammengesetzt ist wie der Braunkohlenteer.

*Einige Antipyrinsalze* wurden von A. Reichler[6]) dargestellt. Antipyrinchlorhydrat $C_{11}H_{10}ON_2 . HCl$ wird erhalten, wenn man 30 g Antipyrin mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierter HCl auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mehrere Male in der gleichen Weise mit Alkohol und etwas HCl behandelt, das Produkt mit Alkoholäther und Äther auswäscht und über Schwefelsäure trocknet. Man erhält so ziemlich dicke, sehr zerfließliche Tafeln, Schmelzpunkt 158—160°, sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, schwer in Äther und siedendem Benzol. Die wässerige Lösung

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 523. 2) Pharm. Ztg. 1902, 866.
3) Apoth.-Ztg. 1902, 422. 4) Pharm. Ztg. 1902, 131.
5) Apoth.-Ztg. 1902, 565. 6) Bull. Soc. Chim. Paris (3) 27; Chem. Centralbl. 1902, II. No. 5.

reagiert stark sauer und läßt sich in Gegenwart von Phenolphtaleïn titrieren. Aus einem siedenden Gemisch von 5 T. Benzol und 1 T. absoluten Alkohol krystallisiert das Chlorhydrat mit einem Molekül Krystallbenzol, $C_{11}H_{10}ON_2 . HCl . C_6H_6$, in Form flacher Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Benzol und Äther.

d-Kamphersulfosaures Antipyrin, $C_{11}H_{12}ON_2 . C_{10}H_{15}OSO_3H$, scheidet sich aus der Lösung eines äquimolekularen Gemisches von Antipyrin und d-Kamphersulfonsäure in Benzol beim Erkalten aus und krystallisiert aus einem Gemisch von 4 Vol. Aceton und 1 Vol. absoluten Alkohol in harten, nicht zerfließlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 166°. Die wässerige Lösung reagiert auf Lackmuspapier stark sauer, die alkoholige neutral.

*Darstellung einer Verbindung von Antipyrin und Saccharin.* Nach einem Auguste Lumière und Louis Lumière in Lyon patentierten Verfahren löst man äquivalente Mengen von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon und Saccharin in heißem Wasser und läßt das gebildete Antipyrin-Saccharin durch Abkühlen der Lösung auskrystallisieren. D. R.-P. No. 131741.

*Über einige Verbindungen des Diantipyrinmethans (Formopyrins);* von G. Patein [1]). Beim tropfenweisen Einfließenlassen einer Lösung von 10 g Jod in 150—200 ccm 95%igen Alkohols in eine gleichstarke, alkoholische Lösung von Formopyrin entsteht das Tetrajodformopyrin von folgender Zusammensetzung:

```
           N . C6H5          N . C6H5
  CH3 . N/    \CO       CO/    \N . CH3
         |     |          |     |
 CH3 . JC------CJ . CH2 . JC------CJ . CH3
```

Diese Verbindung krystallisiert in feinen Nadeln von der Farbe des Jods, die bei 135° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Jodentwickelung zersetzen. Alkalien und Silberpulver spalten sie in Formopyrin und Jodid. — Werden je 10 g Formopyrin und Brenzkatechin mit 100 ccm konzentrierter $H_2SO_4$ 3 Stunden auf 100° erhitzt und die Reaktionsmasse sodann mit der 10—12fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, so scheidet sich nach einiger Zeit die Formopyrinbrenzkatechin-3-sulfosäure $[C_{23}H_{24}N_4O_2 . H_2O]_5[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]_4$ in glänzenden, fast farblosen Krystallen ab, die bei 260—262° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Chloroform unlöslich, löst sich dagegen leicht in siedendem, 60%igem Alkohol. Die gleiche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Formopyrin auf Brenzkatechin-3-sulfosäure. — In gleicher Weise wurden dargestellt die Formopyrinhydrochinonsulfosäure $[C_{23}H_{24}N_4O_2 . H_2O] [C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]$, die in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220° krystallisiert

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 600—5.

und die Formopyrinresorcin-4-sulfosäure $[C_{23}H_{24}N_4O_2 . H_2O]_5$ $[C_6H_2(OH)_2(SO_3H)]_4$, welche gleichfalls in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 220° sich ausschied.

*Über Thio- und Selenoantipyrin* berichteten A. Michaelis und H. Bindewald[1]). Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Thioantipyrins diente Antipyrinchlorid $C_{11}H_{12}N_2Cl_2$, erhalten durch dreistündiges Erhitzen eines Gemenges von 100 g Antipyrin und 120 g Phosphoroxychlorid auf 150° am Rückflußkühler. Man versetzt alkoholische Lösungen je gleicher Teile Antipyrinchlorid und Kaliumsulfhydrat miteinander, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Chlorkalium erfolgt die Reaktion nach der Gleichung: $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2KSH = H_2S + 2KCl + C_{11}H_{12}N_2S$. Das *Thiopyrin* $C_{11}H_{12}N_2S$ krystallisiert in farblosen oder weißen, monoklinen Krystallen. Es schmilzt bei 166°, ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform leicht löslich, in Äther und Ligroïn fast unlöslich. Löst man es in überschüssiger verdünnter Salzsäure und verdampft die Lösung, so hinterbleibt zunächst eine ölige Flüssigkeit, aus der allmählich das salzsaure Thiopyrin $C_{11}H_{12}N_2S . HCl$ in großen wasserhellen Krystallen anschießt. Das Sulfat $C_{11}H_{12}N_2S . H_2SO_4$ bildet wasserhelle, würfelförmige Krystalle. — Thiopyrintrioxyd $C_{11}H_{12}N_2SO_3$, eine sehr beständige Verbindung, wird durch die Einwirkung fast aller Oxydationsmittel auf Thiopyrin gebildet. Man leitet in eine wässerige, nicht zu verdünnte Lösung des Thiopyrins Chlorgas bis zur Sättigung, wobei das Thiopyrintrioxyd teilweise schon in der Kälte auskrystallisiert: $C_{11}H_{12}N_2S + 6Cl + 3H_2O = 6HCl + C_{11}H_{12}N_2SO_3$. Das Thiopyrintrioxyd $C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$ krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in weißen, seidenglänzenden Nadeln. — *Selenopyrin* $C_{11}H_{12}N_2Se$ wird ganz analog dem Thiopyrin durch Umsetzung mit Selenkalium oder mit Kaliumhydroselenid (hier in wässeriger Lösung) erhalten. Das Selenopyrin bildet harte, glänzende, hellgelbe Krystalle, es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Benzol, Toluol und Äther sehr schwer löslich; es schmilzt bei 168°. Das salzsaure und schwefelsaure Salz konnten nicht krystalliert erhalten werden. — *Selenopyrintrioxyd* $C_{11}H_{12}N_2SeO_3 + H_2O$, welches aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln krystallisiert, wurde ähnlich dargestellt wie das Thiopyrintrioxyd. — *Selenopyrintetrabromid* $C_{11}H_{12}N_2SeBr_4$ erhält man, wenn man Brom auf eine Lösung von Selenopyrin in alkoholfreiem Chloroform einwirken läßt. Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe scheidet sich das Tetrabromid in feinen, gelben, glänzenden Nadeln aus. Beim Kochen mit Wasser verliert es leicht zwei Atome Brom und geht in *Selenopyrindibromid* $C_{11}H_{12}N_2SeBr_2$ über, welches orangerote, bei 236° schmelzende Nadeln bildet, die in Wasser löslich, in Alkohol schwer löslich und in Äther und Chloroform unlöslich sind.

*Unverträglichkeit von Pyramidon mit Gummi arabicum;* von

1) Lieb. Ann. Chem. 1902, 320, 1.

Denigès[1]). Nach Beobachtungen von Tanzi gibt Pyramidon mit Mucilago Gummi arabici eine blauviolette Färbung, die in Violett, dann in Rosenrot und schließlich in Gelb übergeht. Diese Farbenreaktion, welche unter Umständen in der Rezeptur zu Unannehmlichkeiten Veranlassung geben kann, ist auf die Gegenwart der im Gummi arabicum enthaltenen Oxydase zurückzuführen. Sie tritt nicht ein, wenn man die Gummilösung vor dem Zusatze von Pyramidon auf 80° C. erwärmt; die Oxydase wird hierdurch zerstört.

*Über das Butylchloralantipyrin;* von B. Calderato[2]). Zur Darstellung dieses Kondensationsproduktes der Formel $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl_3$ werden 10 g Butylchloralhydrat und 9,7 g Antipyrin bis zum Teigigwerden der Mischung verrieben und nach dem Zusatze einer gleichen Menge Wasser und einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure bis zur völligen Lösung erwärmt. Es krystallisieren aus Wasser gelbliche Krystalle, vom Schmp. 70—71°, die sublimierbar sind. Aus einer warmen wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von Butylchloral und Antipyrin scheiden sich beim Stehenlassen nach erfolgter Filtration weiße Krystalle derselben Zusammensetzung wie oben ab, die bei 68—69° schmelzen. Das Butylchloralantipyrin löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, bei 25° löst es sich in 15,12 Teilen Wasser; seine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrisalzen rot, sie reduciert im Gegensatze zu Hypnal Fehlingsche Lösung nicht in der Wärme. Von Kalilauge wird es auch in der Wärme nicht zersetzt.

*Über die Harnsäure lösende Eigenschaft des Pyridins, dessen Nachweis und desinfizierende Wirkung;* von Walter Braeutigam[3]).

*Einwirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes auf Pyridin;* von G. André[4]). Pyridin färbt sich beim Einleiten von trockenem $SO_2$ intensiv gelb; gleichzeitig, bezw. nach kurzem Stehen über Ätzkali, scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne, gelbe, sehr zerfließliche und zersetzliche Blättchen von der Zusammensetzung $C_5H_5N . SO_2$ ab. Wird trockenes Pyridin oder eine 50%ige absolut-alkoholische Lösung desselben nach einander mit $SO_2$ und $H_2S$ gesättigt, so entsteht nach der Gleichung: $2C_5H_5N + 3SO_2 + H_2S = (C_5H_5N)_2S_4O_6H_2$ Pyridintetrathionat, welches in schönen, weißen, leicht zerfließlichen Blättchen oder Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei etwa 135° unter Zersetzung und $SO_2$-Entwicklung schmelzen, auskrystallisiert. Leitet man in eine Mischung von gleichen Teilen Pyridin und Wasser zuerst $SO_2$ und darauf $H_2S$ bis zur Sättigung ein, filtriert den sich abscheidenden Schwefel ab und dunstet die Flüssigkeit im Vakuum ein, so erhält man in kurzer Zeit prächtige, durchscheinende, zerfließliche Krystalle von Pyridintrithionat

1) Bull. Soc. Pharm. Bordeaux nach Répert. Pharm. 1902, 451.
2) Boll. chim. farm. 1902, 669; d. Chem. Centrbl. 1902, II, 1387.
3) Pharm. Ztg. 1902, 498. 4) Compt. rend. 130, 1714—16.

$(C_5H_5N)_2S_3O_6H_2$. Diese lösen sich in Wasser und Alkohol und schmelzen bei ca. 105° unter Entwickelung von $SO_2$.

*Über einige Verbindungen des Pyridins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür* berichtete F. M. Litterscheidt[1]). Die Pyridinverbindungen entsprechen den analogen Ammoniumverbindungen. Mit Kupferrhodanid liefert das Pyridin wie das Ammoniak zwei Verbindungen $Cu(C_5H_5N.CNS)_2 + 2C_5H_5N$ und $Cu(C_5H_5N.CNS)_2$. Kupferrhodanür liefert ebenfalls zwei Verbindungen $Cu_2(C_5H_5N.CNS)_2 + C_5H_5N$ und $Cu_2(C_5H_5N.CNS)_2$, während in diesem Falle das Ammoniak nur eine Verbindung liefert. Mit Kupferrhodanürrhodanid entsteht keine besondere Verbindung, sondern es bilden sich die pyridinreichen Verbindungen des Rhodanürs und des Rhodanids.

*Über einige Harnstoffe, Thioharnstoffe und Urethane des Pyridins;* von Rudolf Camps[2]).

*Über die drei isomeren Cyanide des Pyridins;* von Rudolf Camps[3]). Die Cyanide wurden erhalten durch Destillation der entsprechenden Säureamide mit Phosphorpentoxyd und zwar das α-Pyridylcyanid aus Picolinsäureamid in Form wasserheller Prismen, die bei 29° schmelzen; das β-Pyridylcyanid aus Nikotinsäureamid in Nadeln, die bei 49—50° schmelzen und das γ-Pyridylcyanid aus dem Amid der Isonikotinsäure in Form von glänzenden Nadeln vom Schmp. 79°.

*Über die Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Äthylidenmilchsäure auf Pyridincholin;* von F. M. Litterscheid[4]). Das Pyridincholin wurde nach den Angaben von Roithner[5]) aus Pyriden und Äthylenchlorhydrin dargestellt. Durch Einwirkung von Acetylchlorid wurde die Acetylverbindung und mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung dargestellt. Durch Einwirkung von Äthylidenmilchsäure konnte kein dem von Nothnagel[6]) aus dem Cholin mit Äthylidenmilchsäure erhaltene Lactocholin analoge Verbindung dargestellt werden.

*Über einige Abkömmlinge des α-Picolins;* von Karl Feist[7]).

*Über Methylendipiperidin;* von Ernst Schmidt[8]).

*Über Methylendipiperidine verschiedenen Ursprungs;* von Paul Köhler[9]). Auf Veranlassung von E. Schmidt hat Verf. die nach verschiedenen Methoden dargestellte Methylendipiperidine untersucht, um zu entscheiden, ob die von A. Ehrenberg[10]), von O. Trebst[11]) und K. Kraut[12]) dargestellte und mehr oder minder eingehend untersuchte, Methylenderivate des Piperidins identisch sind oder nicht. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die von Trebst gemachten Angaben unrichtig sind und daß die Me-

---

1) Arch. d. Pharm. 1902, 74. 2) Ebenda, 345. 3) Ebenda, 366.
4) Ebenda, 77. 5) Monatsh. f. Chem. XV, 668.
6) Arch. d. Pharm. 1894, 265. 7) Inauguraldissertation Marburg 1901; Arch. d. Pharm. 1902, 178. 8) Arch. d. Pharm. 1902, 280.
9) Ebenda 281. 10) Journ. f. pr. Chem. 36, 126.
11) Inauguraldissertation Jena 1890. 12) Ann. d. Chem. 258, 109.

thylenpiperidine verschiedenen Ursprungs, weder in dem physikalischen Verhalten, noch in ihren chemischen Eigenschaften Unterschiede zeigen.

R. und G. Wolffenstein[1]) berichteten über den *Zusammenhang chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe.* Es gelangten drei Gruppen von Piperindinderivaten zur Untersuchung: 1. die am Kohlenstoff alkylierten Verbindungen, 2. die am Stickstoff alkylierten Verbindungen und 3. die am Stickstoff acylierten Verbindungen. Die physiologische Wirkung wurde in 177 Fällen geprüft, wobei sich ergab, daß die am Kohlenstoff wie am Stickstoff alkylierten Verbindungen sich qualitativ einander gleich verhalten; nur in quantitativer Beziehung war ein Wirkungsunterschied vorhanden. Die allgemeinen Symptome bestanden bei Fröschen in einer Lähmung des Zentralnervensystems und den peripherischen Endigungen der motorischen Nerven. Bei Warmblütern machte sich zuerst die zentrale Lähmung geltend; und wenn man die Tiere sich selber überläßt, gehen sie infolge der zentralen Lähmung durch Erstickung zu Grunde. Bei den Acylderivaten dagegen treten vornehmlich Krämpfe auf, die sich z. B. beim Formylderivat bis zum Tetanus steigern.

*Über einige Verbindungen des Chinolins und des Isochinolins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür;* von F. M. Litterscheid[2]). Wie das Ammoniak und das Pyridin liefern auch das Chinolin und Isochinolin mit Kupferrhodanür und Kupferrhodanid Verbindungen, welche aber wesentlich beständiger sind. Vom Kupferrhodanid wurden nur das Chinolin- und Isochinolinderivat von der Formel $Cu(C_9H_7N.CNS)_2$ erhalten, während das Kupferrhodanin nur die Verbindungen $Cu_2(C_9H_7N.CNS)_2 + 2C_9H_7N$ lieferte.

*Über die Betaïne des Isochinolins und Chinolins;* von Hildrich Ihlder[3]). Während die aus Chinolin und Chloressigsäure entstehenden Additionsprodukte bereits bekannt sind, sind die entsprechenden Verbindungen des Isochinolins bisher nicht beschrieben worden. Durch Einwirkung von Isochinolin auf Bromessigester erhielt Verf. eine Verbindung $C_9H_7N.(Br)CH_2COOC_2H_5$, das Bromid des Äthylesters des Isochinolinbetaïns. Das entsprechende Chlorid wurde aus dem Bromid durch Digerieren mit Chlorsilber erhalten. Nebenbei trat auch eine Verseifung des Esters ein und es entstand Isochinolinbetaïnchlorid $C_9H_7N(Cl)CH_2COOH$. Die letztere Verbindung wurde auch aus Isochinolin und Chloressigsäure erhalten. Das Chlorid des Isochinolinbetaïns tritt in verschiedenen Modifikationen auf, welche Verf. durch die Annahme der Formeln $C_9H_7N{<}{Cl \atop CH_2COOH}$ und $C_9H_7N{<}{O\text{——}| \atop CH_2-CO}.HCl$ oder von Verbindungen beider Modifikationen erklärt. Außer diesen Verbindungen beschrieb Verf. noch den Chinolinbromessigester und

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2408.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 386. 3) Ebenda 504.

untersuchte das bereits bekannte Chinolinbetaïnchlorid auf das Vorkommen verschiedener Modifikationen. Es ließ sich aber nur die normale Modifikation des Chinolinbetaïnchlorids erhalten.

## *4. Ätherische Öle und Riechstoffe.*

*Untersuchungen über den Mechanismus der Esterifizierung bei den Pflanzen;* von E. Charabot und A. Hébert[1]). Nach den Versuchen von Charabot geht die Esterifizierung der Terpenalkohole in den chlorophyllführenden Organen der Pflanze vor sich und zwar vollzieht sich die Esterifizierung um so schneller, je besser die Pflanze zu assimilieren vermag. Es war noch die Frage zu beantworten, auf welche Weise der Esterifizierungsprozeß zu stande kommt, ob lediglich durch die Wirkung der Säuren auf die Alkohole, oder durch Mithilfe eines besonderen, als wasserabspaltendes Mittel wirkenden Stoffes. Die diesbezüglichen Stoffe ergaben folgendes: Die Esterifizierung vollzieht sich in den Pflanzen durch direkte Einwirkung der Säuren auf die Alkohole; sie wird begünstigt durch einen besonderen Stoff, der wasserentziehend wirkt. Die Richtigkeit dieses Satzes beweisen folgende Tatsachen. Durch die Wirkung der Essigsäure allein wird das Linalool weit langsamer esterifiziert, wie in der Pflanze selbst. Diejenigen Terpenalkohole, welche sich mit einer bestimmten Säure am leichtesten esterifizieren, sind auch in den Pflanzen in erster Linie als Ester eben dieser Säure zu finden. Ein und derselbe Terpenalkohol wird am leichtesten durch diejenige Säure esterifiziert, die am häufigsten in Form von Estern in den Pflanzen vorkommt. Werden zwei Alkohole, die zusammen in einer Pflanze vorkommen, esterifiziert, so verteilt sich die Säure auf die beiden Alkohole in der gleichen Weise, wie dies auch in der Pflanze der Fall ist. — Man kann annehmen, daß der die Esterifizierung begünstigende Körper nichts anderes als eine Diastase ist, dessen wasserentziehende Wirkung im chlorophyllhaltigen Medium sich abspielt.

*Über die Verwendung von Natriumsalicylat zur Bestimmung der Gemische von Terpenalkoholen und deren Estern;* von G. Darzens und P. Armingeat[2]). Das von Charabot und Hébert in ihrer Arbeit über den Mechanismus der Esterifikation bei den Pflanzen zur Bestimmung des Terpenalkohol- und -estergemisches benutzte Natriumsalicylatverfahren ist unbrauchbar. Nach dieser Methode sollen die Terpenalkohole in einer 50%igen Natriumsalicylatlösung löslich, die Ester aber unlöslich sein. Verfasser, welche dieses Verfahren zur technischen Reinigung der Terpenalkohole benutzen wollten, konstatierten hierbei, daß eine Trennung der Alkohole und Ester auf diesem Wege nicht möglich sei und die Methode nicht einmal annähernd richtige Resultate liefert.

---

1) Compt. rend. 133, 390—91.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25, 1053—55.

A. Conrady[1]) machte darauf aufmerksam, daß er die neuerdings von Charabot und Hébert vorgeschlagene 50%ige *Natriumsalicylatlösung zur Untersuchung von ätherischen Ölen* bereits vor 10 Jahren angewandt hat und zwar zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl. Die Methode liefert nach Conrady recht gute Ergebnisse, aber nur dann, wenn stets bei gleicher Temperatur gearbeitet wird, da Temperaturschwankungen die Resultate stark beeinflussen.

*Naphthalin in ätherischen Ölen.* Von H. v. Soden und W. Rojahn[2]) wurde in den hauptsächlich aus Caryophyllen bestehenden Kohlenwasserstoffen eines Nelkenstielöles Naphthalin nachgewiesen. Ebenso wurde es in dem ätherischen Öle einer Styraxrinde aufgefunden, die so viel Naphthalin enthielt, daß es an deren Oberfläche auskrystallisiert war. Bisher hatte man in ätherischen Ölen Naphthalin nicht gefunden.

Über das Verhalten *cyklischer Terpene und Kampfer im tierischen Organismus* stellten Fromm und Hildebrandt[3]) eingehende Fütterungsversuche und Untersuchungen an. Es ergab sich, daß der Tierkörper die cyklischen Terpene und Kampfer durch Oxydation oder Hydratation in Monohydroxylderivate verwandelt, falls das dargereichte Produkt nicht bereits eine Hydroxylgruppe enthält. Die so dargereichten oder entstandenen Hydroxylverbindungen werden an Glykuronsäure gepaart und so ausgeschieden.

*Untersuchung des ätherischen Öls von Abies sibirica;* von J. Schindelmeiser. Das ätherische Öl war aus den jungen Zweigen und Nadeln gewonnen worden. Es siedete bei 160 bis 270° unter Zersetzung, hatte das spezifische Gewicht 0,928 bei 20°. Drehungsvermögen $\alpha_D = -43°35'$. Gefunden wurden l-Kamphen, l-Pinen und Borneol[4]).

*Anisöl.* Schimmel & Co.[5]) haben Versuche angestellt, ob die Annahme, daß ein mit Anethol statt dem früheren Anisöl hergestellter Liquor Ammonii anisatus sich bei längerer Aufbewahrung trübt, berechtigt ist. Die Versuche haben ergeben, daß in keinem Falle eine Trübung eintritt, wenn der verwendete Alkohol die richtige Konzentration besitzt. Bei Verwendung von schwächerem Alkohol kann bei niedriger Temperatur eine Trübung eintreten, die aber beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder verschwindet.

Ätherisches Öl von *Artemisia variabilis Ten.* erhielten Schimmel & Co.[6]) aus Reggio (Cal.). Es ist von brauner Farbe und besitzt einen an Petitgrain-Öl erinnernden Geruch. Das spez. Gew. war bei 15° 0,9115, die optische Drehung — 9° 20', Säurezahl 1,7, Verseifungszahl 15,5, Verseifungszahl nach Acetylierung 49,1. In Alkohol ist das Öl nur unvollkommen löslich, selbst bei

1) Pharm. Centralh. 1902, 225. 2) Pharm. Ztg. 1902, 779.
3) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 33, 599. 4) Apoth.-Ztg. 1902, 866.
5) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, April. 6) Ebenda.

Anwendung von absolutem Alkohol wird die anfangs klare Lösung nach Zusatz von 10—12 Volumen trübe. Es liegt also ein an Terpenen und Sesquiterpenen reiches Öl vor.

*Über das ätherische Öl von Asarum arifolium;* von Emerson R. Miller[1]). Das Öl, welches zu 7—7,5 % aus den Wurzeln und Wurzelstöcken von Asarum arifolium Michx. oder Hexastylis arifolia Small erhalten wurde, ist im frischen Zustande farblos und wird an der Luft allmählich gelb bis rötlich gelb. Der Geruch erinnert an Sassafrasöl, der Geschmack ist scharf. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 1,06. Die Drehung wurde im 100 mm Rohr bei 17° zu —3°; —2°55′ und —3°7′ in 3 verschiedenen Proben ermittelt. Aus dem Öl wurde zunächst durch Kalilauge ein Phenol zu etwa 0,5 % isoliert, welches sich als Eugenol erwies. Aus dem von Eugenol befreiten Öl wurden durch fraktionierte Destillation isoliert: Pinen, Safrol, Methyleugenol und vielleicht auch kleine Mengen von Methylisoeugenol. Aus den hochsiedenden Anteilen wurde das Asaron erhalten. Ferner enthält das Öl noch ein Phenol unbekannter Zusammensetzung und vielleicht noch ein Sesquiterpen. Den Hauptbestandteil bildet das Safrol.

*Ätherisches Öl von Asarum canadense;* von Power und Lees[2]). Die Untersuchung hat ergeben, daß das Öl eine sehr komplizierte Zusammensetzung hat. Die Verfasser isolierten ein Phenol $C_9H_{12}O_2$ von kreosotartigem Geruch, Pinen, d-Linalool, l-Borneol, l-Terpineol, Geraniol, Methyleugenol; ferner ein blaues, oberhalb 260° siedendes Öl, welches aus Sauerstoffverbindungen alkoholischer Natur besteht, ein nur sehr gering vorhandenes Lacton $C_{14}H_{20}O_2$ von sehr aromatischem Geruche, dann Palmitinsäure und Essigsäure und ein Gemisch von Fettsäuren $C_6H_{12}O_2$ bis $C_{12}H_{24}O_2$. Die höheren Fettsäuren sind im freiem Zustande vorhanden, die Essigsäure in der Form von Estern.

*Bayöl* ist nach Schimmel & Co.[3]) wegen der unzureichenden Zufuhr von Bayblättern häufig Verfälschungen unterworfen. Zur Verfälschung dienen die Terpene des Bayöles, sowie auch Petroleum. Während ein normales Bayöl etwa 68 % Phenole enthält, betrug der Gehalt von 6 verschiedenen Proben nur 18—24 %. Die Verfälschung wird schon durch ein niedriges spezifisches Gewicht erkannt. Die 6 Proben zeigten 0,8619—0,8787, normales Öl dagegen 0,9795.

*Birkenknospenöl* ist ein von H. Haensel neu hergestelltes ätherisches Öl, das seines Wohlgeruches wegen für die Parfümerie nicht ohne Bedeutung sein dürfte. Die Bearbeitung der Birkenknospen im Destillierapparate lieferte ein wohlriechendes ätherisches Öl von schwach grünlicher, glänzender Färbung. Es besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,9592 bei 20° C. und polarisiert bei derselben Temperatur im 100 mm-Rohr — 6° 52′. Das bei 20° C.

1) Arch. d. Pharm. 1902, 371. 2) Chem.-Ztg. 1901, 25, 1100.
3) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, Okt.

noch nicht vollkommen klare Öl beginnt bei 17° C. unter Trübung kleine krystallinische Flitter abzuscheiden; bei 14° C. geht es in eine breiartige Verdickung über, die beim Sinken der Temperatur proportional zunimmt; bei —4,5° C. endlich ist das Öl so dickflüssig und krystallinisch erstarrt, dass es nicht mehr ausfliesst. Das Öl löst sich leicht und klar in Äther, Amylalkohol, Chloroform, Essigäther und absolutem Alkohol, während Petroläther eine trübe Lösung giebt. In Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Kalilauge ist Birkenknospenöl unlöslich. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 6,25 %. Der noch immer starke Wohlgeruch des erschöpften Materials veranlasste Haensel, dasselbe mit Äther zu extrahieren, wobei 16,75% eines festen Extraktes gewonnen wurden, während beim Austreiben des in dem Material noch befindlichen Äthers durch Wasserdampf nach dem Verdunsten desselben 0,15 % eines dunkelgrün gefärbten ätherischen Öles von dickflüssiger Beschaffenheit und angenehmem Wohlgeruch erzielt wurde. Ob sich für das Extrakt, das eine kleberige, harzige, tiefgrüne Masse bildet, eine Verwendung finden lässt, erscheint zweifelhaft, dagegen wird das ätherische Öl ein brauchbares Hilfsmittel in der Parfümeriefabrikation sein [1]).

*Öl von Bystropogon origanifolius.* Als Neuheit erhielten Schimmel u. Co. [2]) von Teneriffa ein Öl übersandt, das von Bystropogon origanifolius L'Hérit. (Labiatae), einem auf den Kanarischen Inseln häufig vorkommenden Strauche stammte und dem Geruch nach dem Poleiöl sehr ähnlich war. Das Öl ist von hellgelber Farbe und hat folgende Konstanten: Spez. Gew. 0,9248 (15°); optische Drehung + 2° 57'; Säurezahl 0; Verseifungszahl 11,1, nach dem Acetylieren 53,83; Brechungsexponent nD 1,48229; löslich in 2,5 Volumen 70 %igen und in 0,7 Volumen 80 %igen Alkohols. Das Öl destilliert zwischen 162 und 234°. Aus der 75 g betragenden Ölmenge wurden 4,5 g einer bei 162—182° siedenden Fraktion isoliert, deren hohe optische Drehung (sie war bei 20 mm Rohrlänge —10° 34') auf Limonen schließen ließ. In der Tat wurde beim Bromieren ein krystallinisches Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren zu 104° gefunden wurde. Hiermit ist die Anwesenheit von Limonen bewiesen. Die bei 219—223° siedende, 30 g betragende Hauptfraktion des Öles roch ausgesprochen nach Pulegon; ihr spezifisches Gewicht betrug 0,9279, die optische Drehung +20° 21'. Nach den physikalischen Eigenschaften dieser Fraktion war anzunehmen, dass darin Pulegon enthalten sei. Das nach Wallachs Methode daraus erhaltene Oxim schmolz innerhalb 85—119°, woraus zu entnehmen war, dass hier ein Gemisch zweier Oxime vorlag. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein bei 114—116° schmelzender Körper erhalten. Der völlig sichere Nachweis des Pulegons wurde jedoch erbracht

1) Ber. von H. Haensel 1902, Okt.
2) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, Okt.

durch das bei 157° schmelzende wasserhaltige Oxim, welches nach der Methode von Beckmann und Pleissner aus der Fraktion vom Siedepunkt 223—234° erhalten wurde. Schliesslich gelang es, in einer bei 205—215° siedenden, 4 g betragenden Fraktion Menthon durch sein Semicarbazon vom Schmp. 180—181° nachzuweisen. In der Hauptsache besteht das Öl aus Pulegon und Menthon; der Gehalt an Limonen ist nur gering.

*Cadinen.* Als ein für die Darstellung des Cadinens sehr geeignetes Ausgangsmaterial erwies sich ein Öl, das Schimmel u. Co. [1]) aus einem Cedrelaholz von Nicaragua destilliert haben und dessen Eigenschaften sind: $d_{15}° = 0,9212$, $\alpha D = -46° 50'$. Das Öl besteht größtenteils aus Cadinen; ca. 70 % desselben gehen bei 5 mm Druck zwischen 130 und 135° über, dann folgt eine zähe Flüssigkeit, die schon teilweise verharztes Cadinen zu sein scheint. Im Kolben verbleibt ein harziger Rückstand. Sättigt man das mit 2 Teilen Äther verdünnte Öl mit Salzsäuregas, so scheiden sich schon nach einigen Stunden ruhigen Stehens reichliche Mengen Chlorhydrat in ziemlich reinem Zustande ab. Ungefähr die gleiche Menge erhält man nach Verdunsten des Äthers aus der Mutterlauge. Das Chlorhydrat schmilzt bei 116,5 bis 117° und dreht nach links. Zum Vergleiche der optischen Aktivität wurden folgende Chlorhydrate dargestellt:

| Chlorhydrat aus | Öl von Kuba-Zedernholz | Öl v. Cedrelaholz (Nicaragua) | Pfefferminz-Öl | Kampfer-Öl |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt | 117—118° | 116,5—117° | 117—118° | 117—117,5° |
| αD in 5 %iger Äther-Lösung | —1° 34′ | —1° 36′ | —1° 50′ | —1° 30′ |

Das *ätherische Öl von Camphorosma Monspeliaca* eines in Südfrankreich heimischen Strauches mit campherähnlichem Geruch wurde von Cassan [2]) beschrieben. Durch Wasserdampfdestillation und durch Ätherextraktion wurde das ätherische Öl aus der Pflanze in einer Ausbeute von ungefähr 0,2 % gewonnen und wies folgende Eigenschaften auf: Farbe grüngelb, Geruch nach bitteren Mandeln, spez. Gew. (17° C.) 0,970, Brechungsindex $nD_{15}°$ 1,3724; wegen der dunkelen Farbe konnte die Drehung nicht bestimmt werden. Bei +4° erstarrte das Öl. Eine Reihe von Farbenreaktionen, die mit dem Öl ausgeführt wurden, gab keine Auskunft über seine Bestandteile; von dem Öl des nahe verwandten Chenopodium anthelminticum, welches dasselbe spezifische Gewicht aufweist, unterschied es sich durch seinen angenehmen Geruch. Mit wässeriger Kalilauge destilliert, lieferte die Pflanze eine flüchtige Base, die bei der Untersuchung des Platinsalzes und des Pikrats als Propylamin erkannt wurde.

*Cardamomenöl aus Kamerun* zeigt ein niedrigeres spez. Gewicht als das bekannte Öl der Malabar-Cardamomen. Letzteres

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, Okt. 2) ebenda.

dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, das Kameruncardamomenöl dagegen nach links [1]).

C. Harries [2]) berichtete über die *Autoxydation des Carvons.* Schüttelt man Carvon mit Baryumhydroxyd und wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff längere Zeit, so geht das Keton allmählich unter Gelbfärbung in Lösung. An der Oberfläche scheidet sich $BaO_2$ aus; man filtriert ab, äthert das Filtrat, engt im Vakuum ein und säuert mit Salzsäure an. Dann scheidet sich die Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in bei 185—187° schmelzenden Krystallen erhalten. Der Körper ist identisch mit einem vom Verf. früher auf anderem Wege erhaltenen Diketon. Die Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{14}O + BaO + O_2 = BaO_2 + C_{10}H_{14}O_2$. Bei der Autoxydation des Carvons entsteht noch ein anderes, angenehm nach Erdbeeren riechendes Produkt, welches aber bisher der geringen Menge wegen nicht isoliert werden konnte.

*Über ein Dihydrodisulfosäurederivat des Carvons* von H. Labbé [3]). Das Carvon giebt mit Natriumsulfit keine normale Verbindung, dagegen lässt es sich leicht in ein Dihydrodisulfoderivat überführen, wenn man das Carvon mit einer Natriumbisulfitlösung, welche durch Natriumkarbonat genau neutralisiert ist, $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Um dieses Dihydrodisulfoderivat zu isolieren, dampft man die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand dreimal mit siedendem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung rasch im Vakuum. Das auf diese Weise gewonnene carvondihydrodisulfosaure Natrium ist ein weißes bis gelblich weißes, ausserordentlich hygroskopisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_7S_2Na_2$. Das Carvon hat demnach 2 $NaHSO_3$-Gruppen fixiert; es ist aus dieser Verbindung durch Alkalien nicht mehr zu regenerieren. Die Konstitution dieses Derivates liess sich noch nicht mit Sicherheit feststellen. — *Bestimmung des Carvons:* Diese eben erwähnte Reaktion lässt sich zur Bestimmung des Carvons in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen verwerten. Der das Carvon in den ätherischen Ölen begleitende Kohlenwasserstoff, das Limonen, wird durch die siedende Natriumbisulfitlösung nur in ganz geringem Maße angegriffen. Nach 18 stündigem Erhitzen am Rückflußkühler lieferten 5 g Limonen nur 0,1 g eines Dihydrodisulfoderivates $C_{10}H_{16}(SO_3NaH)_2$, sodass nach 2 stündigem Erhitzen die Menge des in Reaktion getretenen Limonens 0,25 % nicht erreichen dürfte. Andererseits verhindet das Limonen die Wirkung des Bisulfits auf das Carvon kaum merklich. — Erste Methode: 5 g des Carvon-Limonen-Gemisches werden mit etwa 15 g Natriumbisulfitlösung, die wie oben angegeben, mit Natriumkarbonat neutralisiert ist, in einem kleinen Kölbchen $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man läßt darauf erkalten, schüttelt die Flüssigkeit

---

1) Ber. v. H. Haensel 1902, Januar. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2105. 3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 280—86.

mit Äther aus, trocknet die ätherische Schicht über Natriumsulfat und verdampft den Äther aus einem gewogenen Kölbchen. Der Fehler der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen bleibt stets unter 1 %. — Zweite Methode: Verwendet man eine mit Natriumkarbonat neutralisierte Bisulfitlösung von bekanntem Titer, so kann man aus der Abnahme dieses den Carvongehalt berechnen. Zur Titerstellung dieser Bisulfitlösung vor und nach dem Kochen benutzt man $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung. Man verwendet 1 bis 1,5 g Carvon und 10 ccm Bisulfitlösung, die 0,2—0,3 g Bisulfit pro Kubikzentimeter enthält. Während des Erhitzens wird der Rückflusskühler mit einer kleinen Waschflasche verbunden, welche verdünntes Alkali enthält und dazu bestimmt ist, die während des Kochens entweichende $SO_2$ zurückzuhalten. Die Resultate sind sehr genau. Reines Carvon ergab hierbei 100,3 %.

*Citronell-Öl* von Java wurde von Schimmel u. Co.[1]) näher untersucht und zwar konnten dieselben in dem Öl neben Geraniol Rechts-Citronellol nachweisen. Das letztere ist damit zum ersten Mal als natürlicher Bestandteil eines ätherischen Öles aufgefunden worden. Im Ceylon-Citronellol konnte kein Citronellöl nachgewiesen werden.

*Darstellung eines balsamartigen Produktes aus Citronellöl.* Man läßt Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure in der Art auf Citronellöl einwirken, daß unter Addition von Formaldehyd ein balsamartiges Produkt entsteht, welches in Kombination mit Kaliseife ein wasserlösliches Präparat bildet. Dieser Balsam soll in Form von Salbe, Pflaster, Seife oder Paste als dermatologisches Heilmittel Verwendung finden. Man verfährt beispielsweise in der Weise, daß 1 Teil Citronellöl mit 1,5 Teilen offizineller Salzsäure und 1,5 Teilen Formaldehydlösung (40 %ig) einige Stunden am Rückflußkühler gekocht wird. Das Reaktionsprodukt trennt sich in eine schwarze wässerige und in eine braunrote ölige Schicht. Die Ölschicht wird von der wässerigen Schicht getrennt, dann in etwa 10 Teilen Äther gelöst und so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis sich in letzterem weder Formaldehyd, noch Salzsäure nachweisen lässt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine balsamartige rotbraune Substanz, welche einen kampferartigen Geruch hat; sie ist löslich in fetten Ölen und Spiritus, aber unlöslich in Wasser. D. R.-P. 136323. R. O. Groppler, Danzig.

*Dammaröl.* Die Destillation von Dammarharz mit gespannten Wasserdämpfen gab eine Ausbeute von 1,06 % an ätherischem Öl. Dieses ist von goldgelber Farbe, besitzt den Geruch des Dammarharzes, schmeckt sehr bitter, hat ein spezifisches Gewicht von 0,9352 bei 21° C. und ist optisch inaktiv. Dammaröl ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und absolutem Alkohol, während von 90 %igem Sprit oder Alkohol 80 Teile zur Lösung erforderlich sind. Wird Dammaröl erwärmt, beginnt es bei 205° zu destillieren. Bis 240° C. gingen

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, April.

60 % des Öles über, die eine Dichte von 0,9157 zeigten. Weitere 30 % destillierten bis 265° C. über, der Rest verharzte [1]).

*Eberwurzelöl.* Bei der Destillation der zerkleinerten Eberwurzel mit gespannten Wasserdämpfen wurden 2 % eines braunroten Öles von 1,042 spezifischem Gewicht bei 15° C. gewonnen. Die Polarisation einer Lösung in Alkohol 1 + 9 zeigte eine schwache Linksdrehung —0,35, sodass man für das reine Öl etwa —3,5 annehmen kann. Eberwurzelöl ist in Äther, Chloroform und Alkohol löslich und besitzt einen anfangs süßlichen, später bitterlich kratzenden Geschmack. Die Siedetemperatur beim Beginn des Destillierens ist 171—172° C. und unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis 260° C. geht ein grünliches, widerlich riechendes Destillat über, während etwa die Hälfte der angewandten Ölmenge im Kolben verharzt. In der Kälte beginnen sich bei +8° C. krystallinische Blättchen zu bilden, schliesslich entsteht ein Krystallbrei, der aber selbst bei —10° C. nicht vollkommen erstarrt. Die Krystalle schmolzen bei 61° C.

*Eibischblütenöl* wurde zu 0,024 % aus den Blüten der *Althaea officinalis* gewonnen. Das Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, zeigt eine kristallinische Struktur, besitzt in diesem Zustande eine braungelbe Farbe und einen honig- bezw. blumenartigen Geruch. Das Öl schmilzt bei +36° C., zeigt schwach saure Reaktion und schmeckt bitter. Eibischblüthenöl ist löslich in Benzol, Äther und erwärmtem Alkohol. Beim Erkalten wird die alkoholische Lösung unter Abscheidung kleiner weisser Blättchen trübe [3]).

Eine Reihe neuer *Enkalyptusöle* wurde von R. T. Baker [4]) beschrieben: 1. *Eucalyptus angophoroïdes,* sp. nov. (Apple Top Box). Gibt 0,185 % ätherisches Öl, das in rohem Zustande bei 15° das spez. Gew. 0,9049 und [α]D = —12,7° hat. Es enthält viel Phellandren und ausserdem etwas Pinen; im rektifizierten Öle wurden in der Eukalyptolfraktion (= 70 % des Rohöles) nur 26 % Eukalyptol gefunden. — 2. *Eucalyptus intermedia,* sp. nov. (Bloodwood oder Bastard Bloodwood). Liefert ätherisches Öl in einer Ausbeute von nur 0,125 %; dieses besteht hauptsächlich aus Pinen und enthält nur wenig Eukalyptol. Spezifisches Gewicht des Rohöles bei 15° 0,8829; [α]D = +11,2°. Durch seine Rechtsdrehung unterscheidet es sich von dem aus gleichem Materiale in der Umgegend von Sydney destillierten Öle, das ungefähr ebenso stark linksdrehend wie ersteres rechtsdrehend ist. — 3. *Eucalyptus lactea,* sp. nov. (Spotted Gum). Das in einer Ausbeute von 0,541 % gewonnene ätherische Öl enthält zwar kein Phellandren, aber so wenig Eukalyptol, dass es als Handelsöl nicht in Betracht kommt. Spez. Gew. bei 15° 0,8826 im rohen, 0,8788 im rektifizierten Zustande; das rohe Öl dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nicht, das rektifizierte lenkt sie im 100 mm-Rohre um 1° ab. — 4. *Eu-*

1) Ber. von H. Haensel 1902, Okt. 2) ebenda, April.
3) ebenda. 4) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, April.

*calyptus nigra,* spez. nov. (Black Stringybark). Gibt gleich wie Eucalyptus capitellata nur äußerst geringe Ausbeute an ätherischem Öl. — 5. *Eucalyptus ovalifolia* (Red Box). Ölausbeute 0,27 %. Das Öl enthält viel Phellandren und nur geringe Mengen Eukalyptol, es ist daher kein für den Handel geeignetes Öl. Spezifisches Gewicht des Rohöles bei 15° 0,9058; [α]D = —9,93°. In seiner Zusammensetzung zeigt es sich sehr wenig verschieden von dem Öle aus. — 6. *Eucalyptus Fletscheri* Baker (Lignum vitae oder Black Box), das, weil stark phellandrenhaltig, aber eukalyptolarm, sich gleichfalls nicht für den Handel eignet. Ausbeute 0,294 %; spez. Gew. bei 15° 0,8805; [α]D = —14,2°. — 7. *Eucalyptus polybractea,* sp. nov. (Blue Mallee). Das aus dieser Species gewonnene Öl gehört zu den besten aus Eukalypten destillierten Ölen. Die im Dezember erzielte Ausbeute beläuft sich auf 1,35 %; das Rohöl ist nur schwach zitronengelb gefärbt, es riecht kräftig nach Eukalyptol und enthält flüchtige Aldehyde sowie freie Säuren und Ester nur in geringen Mengen. Bei der fraktionierten Destillation gingen 91 % des rohen Öles unter 183° über und dieser Anteil enthielt 57 % Eukalyptol; Phellandren konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber etwas Pinen. Das spezifische Gewicht des rohen Öles bei 15° beträgt 0,9143, dasjenige des rektifizierten 0,9109; in nicht rektifiziertem Zustande ist das Öl schwach linksdrehend; [α]D = —2,13°. — 8. *Eucalyptus umbra,* sp. nov. (Stringybark, Bastard White Mahogany) Ausbeute 0,155—0,169 %. Spez. Gew. bei 15° 0,8901—0,8963; [α]D + 41,5° bis + 43,8°. Bestandteile des Öles sind viel d-Pinen und wenig Eukalyptol und ausserdem ein Essigester. V.-Z. 35,8. — 9. *Eucalyptus Wilkinsonia* (Syn. *E. haemastoma* var. F. v. M.; *E. laevopinea* var. minor Baker). Ausbeute an ätherischem Öl 0,9 %; spezifisches Gewicht des Rohöles bei 15° 0,894; [α]D = —23,9°. Nicht weniger denn 86 % des Öles destillieren unter 170° ab und bestehen hauptsächlich aus l-Pinen. Zu manchen Zeiten des Jahres enthält das Öl geringe Mengen Eukalyptol, zu anderen dagegen etwas Phellandren; ausserdem ist das Öl schwach esterhaltig. — 10. *Eucalyptus Woollsiana* (Malle Box). Liefert durchschnittlich eine Ausbeute von 0,495 % an ätherischem Öl, das in rohem Zustande bei 15° das spez. Gew. 0,889 und [α]D = —13,7° besitzt. Das Öl enthält ebenfalls nur geringe Mengen Eukalyptol und ist daher für den Handel nicht zu verwerten. Das früher als Cuminaldehyd angesehene Aromadendral, das für die als „Boxes" bezeichneten Eukalypten charakteristisch zu sein scheint, kommt in ihm vor; Phellandren ließ sich dagegen nicht nachweisen.

*Über den Pfefferminzgeruch im Eukalyptusöl.* Von H. G. Smith [1]). Der Verfasser teilt in einem Vortrage in der Royal Society of New South Wales mit, daß Eukalyptusöl zuerst von White im Jahre 1788 in Sydney destilliert worden ist. Der Baum, aus dessen Blättern White das Öl gewann, wurde in Rück-

1) Nature 65, 192.

sicht auf den pfefferminzartigen Geruch desselben Eucalyptus piperita (Pfefferminzbaum) genannt. Der eigentümliche Pfefferminzgeruch tritt auch bei Ölen von anderen Eukalyptusarten hervor. Der Körper, welcher dem Öl diesen Pfefferminzgeruch verleiht, ist jetzt von Smith isoliert worden. Er ist in reichlichster Menge in Eucalyptus dives vorhanden, wird aber auch in anderen Arten, namentlich in E. radiata, angetroffen und findet sich besonders in den Ölen, welche als hauptsächlichstes Terpen Phellandren enthalten. Der neue Körper wurde aus dem Rohöl von E. dives gewonnen; er ist wahrscheinlich als ein neues Keton von der Formel $C_{10}H_{18}O$ anzusprechen. Das Molekulargewicht wurde zu 155 ermittelt.

*Darstellung von Eucalyptol.* D. R.-P. No. 132606 von E. Merck in Darmstadt. Gemäss D. R.-P. No. 80118 gewinnt man Cineol (Eucalyptol) aus Eucalyptusöl, indem man dasselbe mit konzentriertester Phosphorsäure gut durchrührt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, welcher aus einer Verbindung dieser Säure mit Cineol besteht und von dem unangegriffenen Öle leicht getrennt und ausgewaschen werden kann. Die so erhaltene reine Cineolverbindung hat die Eigenschaft, durch Behandlung mit Wasser oder Wasserdampf in ihre Komponenten zu zerfallen. Da diese Verbindung aber nur mit konzentriertester Phosphorsäure gewonnen wird, so muß man, um diese Säure zu regenerieren, immer wieder bis zur Sirupkonsistenz eindampfen, was nur in Platingefäßen vorgenommen werden kann. Die Regeneration der Säure verursacht demnach ziemlich erhebliche Kosten. Es hat sich nun ergeben, daß auch die Arsensäure eine derartige krystallinische Verbindung mit dem Cineol eingeht, welche ebenfalls durch Wasser in ihre Bestandteile zerlegt werden kann. Die Regeneration der Arsensäure ist erheblich einfacher als die der Phosphorsäure, man kann sie in gewöhnlichen Porzellan- oder Tongefäßen bis zur nötigen Konzentration einengen. Außerdem ist sie an und für sich billiger als Phosphorsäure [1]).

*Galgantöl.* Das terpenfreie Galgantöl zeichnet sich durch höheres spezifisches Gewicht und stärkere Drehung nach links aus, während die isolierten Terpene nach rechts drehen und wie alle Kohlenwasserstoffe ein niedrigeres spezifisches Gewicht aufweisen.

| | Galgantöl | Terpenfreies Galgantöl | Terpene aus Galgantöl |
|---|---|---|---|
| Spezifisches Gewicht 15° C. . . | 0,9175 | 0,9259 | 0,8675 |
| Polarisation 100 mm-Rohr 20° C. | —2,60 | —6,37 | +2,78 |
| Brechungsindex 20° C. . . . . | 1,4791 | 1,4871 | 1,4735 |
| Refraktometerzahl 20° C. . . . | 81,6 | 95,7 | 72,1 [2]). |

*Ginsteröl.* Aus dem blühenden, getrockneten Kraute von Genista tinctoria L., dem sogenannten Färberginster, wurde von

1) Pharm. Ztg. 1902, April. 2) Ber. von H. Haensel 1902, 562.

Schimmel u. Co.[1]) mittelst gespannter Wasserdämpfe ein konkretes, im flüssigen Zustande dunkelbraunes ätherisches Öl von aromatischem, angenehmem Geruch gewonnen; allerdings nur in sehr geringer Menge, denn die Ausbeute betrug nur 0,0237 %. Ginsteröl rötet blaues Lackmuspapier, ist also sauerer Natur und besitzt bei 33° C. ein spezifisches Gewicht von 0,8980. Die Bestimmung der optischen Drehung war nicht ausführbar. Der Schmelzpunkt lag bei +36° C., während das Ginsteröl bei +31° C. wieder erstarrte. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. In Essigäther ist Ginsteröl nur teilweise löslich, ebenso in absolutem Alkohol und 90 %igem Sprit; beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit jedoch zu, sodaß dann die zuletzt angeführten drei Lösungsmittel in der Wärme klare Lösungen geben, während dies bei Anwendung von Sprit geringerer Stärke nicht der Fall ist. Läßt man die in der Wärme in Sprit bezw. Alkohol vorgenommene Lösung des Ginsteröles erkalten, so scheidet sich dasselbe als flockiger, fast farbloser Niederschlag wieder aus. Wird dieser Niederschlag mittelst Alkohols mehrmals gereinigt und im Wasserbade geschmolzen, so resultiert ein farbloser, wachsartiger Körper, der keine sauere Reaktion mehr zeigt, sondern vollkommen neutral ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 58° C. Läßt man die nach Entfernung des flockigen Niederschlages zurückbleibende alkoholische Lösung verdunsten, bleibt ein braunes konkretes, sauer reagierendes Öl zurück. Bei dem Versuche, die Siedetemperatur des Ginsteröles zu bestimmen, ergab sich folgendes: Die Destillation begann bei 80° C., und zwar gingen von der angewandten Menge bis 100° C. ca. 5 % einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit über, während von 100—210° C. ca. 10 % gewonnen wurden, die dunkler gefärbt waren. Bis auf Spuren, die verharzten, ging das Übrige bei einer Temperaturerhöhung auf 280° C. über. Die beiden ersten Fraktionen waren und blieben flüssig, während die dritte Fraktion sehr bald zu einer grünlichbraunen, festen Masse erstarrte.

*Hesperideen-Öle.* Eine Studie über die *Essenzenproduktion auf der Insel Sicilien und in Calabrien* veröffentlichte H. von Wuntsch[2]).

*Bergamott-Öl.* Über einen Zeitraum von mehreren Jahren sich erstreckende Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften des Bergamott-, Zitronen- und Pomeranzen-Öles sind von G. H. Ogston und Moore mitgeteilt worden[3]). Aus den meist tabellarisch angeordneten Angaben geht hervor, dass bei reinen Bergamott-Ölen eine ständige Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, Estergehalt und optischem Drehungsvermögen vorhanden ist, sodass eine irgendwie beträchtliche Abweichung von dieser Beziehung stets als Zeichen für eine stattgefundene Verfälschung gelten kann. Außerdem ergibt sich aus den Tabellen deutlich der

1) Ber. von H. Haensel 1902, Oktober. 2) Pharmac. Post 1902. 2.
3) Chem. and Drugg. 60. 1902. 154.

Unterschied in den Eigenschaften, die zu verschiedenen Jahreszeiten gepreßte Öle zeigen; daraus folgt die Notwendigkeit, bei Beurteilung eines Bergamott-Öles stets auch auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Den Einfluss ungünstiger Bedingungen auf die Qualität des Öles kann man auch aus den Konstanten einiger Öle entnehmen, die zu Beginn der diesmaligen Fabrikation aus unreifen, durch Sturm von den Bäumen geschlagenen Früchten gepreßt worden sind:

| Spez. Gew. | Opt. Drehung | Estergehalt |
|---|---|---|
| 0,8810 | +16,3° | 30,85 % |
| 0,8789 | +18,6° | 26,70 „ |
| 0,8819 | +11,4° | 32,25 „ |
| 0,8808 | +7° | 30,95 „ |
| 0,8816 | +10,4° | 32,9 „ |
| 0,8812 | +13,6° | 28,65 „ |
| 0,8833 | +8° | 33,5 „ |

Aus den Fruchtschalen einer nicht reifenden Bastardfrucht wird ein als „Essence of black bergamot" bezeichnetes Öl gepreßt, das gelegentlich als Verfälschungsmittel des Bergamott-Öles Verwendung findet. Da es sehr dunkelfarbig ist und außerdem ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht (bis 0,898) und niedrigen Estergehalt besitzt, so dürfte sein Nachweis nicht schwer sein.

*Bergamottblätteröl.* Über das Öl der Bergamottblätter teilte S. Gulli [1]) einige Beobachtungen mit. Die Destillation dieses Öles wird nur in beschränktem Umfange betrieben und zwar erfolgt sie in der Zeit vom Februar bis zum April, wenn die Bäume ausgeputzt und beschnitten werden; die Ausbeute ist auch nur gering (100 kg Blätter ergeben nur 150 g Öl) und die ganze Jahresproduktion soll sich nach Gulli auf nicht mehr als 20--25 kg belaufen. Das reine Öl hat ein spezifisches Gewicht von etwa 0,870—0,873, ein optisches Drehungsvermögen von +25° bis +26° und ist im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols löslich; es enthält ungefähr 32—34 % Ester, berechnet als Linalylacetat, daneben aber auch noch Anthranilsäuremethylester. Wie Verf. weiterhin mitteilt, trifft man das Öl selten rein an; häufig werden die Bergamottblätter nach Zusatz von Terpentinöl destilliert und noch öfter werden in die Blase Blätter und junge Pflanzen der bitteren Orange getan, auch sollen ausgiebig Schalenöle zur Verfälschung herangezogen werden. Das Öl wird aber nicht nur selbst verfälscht, sondern es wird auch als Fälschungsmittel, nach Gulli vornehmlich zur Verfälschung von Petitgrain-, Neroli- und Portugalöl, benutzt.

*Darstellung von künstlichem Citronenöl.* D. R.-P. No. 134788 von Heine & Co. in Leipzig. Zur Herstellung von künstlichem Citronenöl setzt man einem Gemische der bereits im natürlichen Citronenöle nachgewiesenen chemischen Verbindungen (Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat) oder einem Gemische dieser Verbindungen mit Ausschluß der beiden erstgenannten Terpene (Limonen und Phellan-

1) The Chemist and Druggist 1902, 995; Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, Okt.

dren) normalen Oktylaldehyd oder normalen Nonylaldehyd oder ein Gemisch beider zu. Beispielsweise mischt man 92 Th. Limonen und Phellandren mit 7 T. einer Mischung von Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool und Linalylacetat und fügt hinzu 1 T. einer Mischung von Nonyl- und Oktylaldehyd. Die Menge der letztgenannten Fettaldehyde richtet sich nach Art und Stärke des gewünschten Citronengeruches [1]).

*Neue Citronenölaldehyde* isolierten v. Soden und Rojahn [2]) und zwar Nonylaldehyd und wahrscheinlich auch Oktylaldehyd. Aus 10 kg Citronenöl wurden nur etwa 10 bis 15 g erhalten. Trotz dieser geringen Menge sind dieselben jedoch für das Citronenölaroma von gewisser Bedeutung. Die Verfasser wollen ihre Untersuchung mit größeren Mengen Material fortsetzen und dahin ausdehnen, ob nicht noch niedrigere und höhere Homologe gleichfalls im Citronenöle vorkommen.

Ein nur aus Blättern des Mandarinenbaumes dargestelltes *Mandarinenblätteröl* wurde von Schimmel u. Co. untersucht. Es wurde aus 300—350 kg ausgesuchten Blättern ungefähr 1 kg Öl erhalten, das sich bei der Destillation in einen in Wasser untersinkenden und einen spezifisch leichteren Anteil schied. Das Öl ist gelblich gefärbt mit stark blauer Fluorescenz und bricht das Licht sehr stark; der Geruch ist neroliähnlich, aber doch wesentlich davon verschieden. Sein spezifisches Gewicht ist bei 15° 1,0142, das Drehungsvermögen + 7° 46′. Es löst sich in 6—6,5 Volumen 80prozentigen Alkohols und unterscheidet sich also in seinen physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich von dem als Petitgrain mandarinier bezeichneten Öle. Gleich diesem ist es ganz schwach sauer und besitzt einen recht beträchtlichen Estergehalt (E. Z. 216, 23), der aber noch höher ist als derjenige des Petitgrain mandarinier. Das Mandarinenblätteröl scheint danach ganz anders zusammengesetzt zu sein, als das Bergamottblätteröl [3]).

*Neroliöl* wurde von Schimmel u. Co. [4]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Zur Verarbeitung gelangte ein von Roure Bertrand Fils in Grasse bezogenes Material von folgenden Eigenschaften: Spez. Gew. 0,8772, optische Drehung +3° 28′, Verseifungszahl 44,4. Nachdem festgestellt war, dass das Öl keine leicht flüchtigen Bestandteile enthielt, wurde beim Fraktionieren zunächst mäßiges, später stärkeres Vakuum angewendet. Die ersten Anteile gingen unter 10—11 mm Druck bei 52° über. Mit ihnen wurde eine Reaktion auf Pyrrol an einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan, wie sie E. und H. Erdmann an einigen Ölen nachgewiesen haben, nicht erzielt. Dagegen ist es gelungen, folgende Körper aufzufinden: l-Pinen, l-Camphen (?), Dipenten, Decylaldehyd (?), ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (wahrscheinlich l-Linalool), Phenyläthylalkohol (frei oder als Ester), d-Terpineol (Schmelzpunkt 35°), Phenylessigsäure, Benzoësäure. Vor Jahren hat A. Hesse die Be-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 900. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2809.
3) Bericht v. Schimmel u. Co. 1902, Okt. 4) ebenda.

hauptung aufgestellt, daß im Orangenblütenöl Indol enthalten sei, ohne allerdings bisher einen Beleg dafür erbracht zu haben. Auch Sch. & Co. glauben, Indol, dem Geruch nach, im Neroliöl gefunden zu haben. Dagegen hat sich an einem ausgesprochen nach Indol riechenden, braunroten Produkt, an dem eine Farbreaktion mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure beobachtet wurde, der Nachweis von Indol durch die Pikrinsäureverbindung nicht führen lassen. Wahrscheinlich enthält das Öl so geringe Mengen dieses intensiv riechenden Körpers, daß der Nachweis desselben große Schwierigkeiten bereitet.

*Untersuchung über das ätherische Öl der Blüten der süßen Orangen oder Neroli-Portugalöl;* von Eug. Theulier[1]). Das rektifizierte, durch einfache Destillation der Blüten mit Wasserdampf gewonnene Öl besitzt eine dunkelgelbe Farbe und einen Geruch, der in keiner Weise an den des gewöhnlichen Neroliöles erinnert. Das Öl zeigte bei 23° das spez. Gew. 0,860, das Drehungsvermögen $\alpha[D] = +29{,}30°$, und einen Estergehalt von 6,33 % (berechnet auf Linalylacetat). Mit 90%igem Alkohol trübte sich das Öl, ohne sich zu lösen, es enthielt keinen Anthranilsäuremethylester und schied in der Kälte ein Paraffin vom Schmp. 55° ab. Das Öl enthielt keinen seiner Bestandteile in vorherrschender Menge; die Destillation unter normalem Druck ergab die Anwesenheit ziemlich beträchtlicher Mengen von hochsiedenden Terpenen und zwar wurden d-Kampfen, d-Limonen und außerdem d-Linalool nachgewiesen. Eine vollständige Untersuchung des Öles wurde dadurch unmöglich, daß der oberhalb 233° siedende Anteil verloren ging.

*Chinesisches Neroliöl;* von John C. Umney und C. T. Bennett[2]). Das chinesische Neroliöl stammt angeblich von *Citrus triptera.* Es hat eine gelbbraune Farbe, die unter Einwirkung des Lichtes heller wird. Die ihm eigentümliche blaue Fluorescenz tritt namentlich beim Verdünnen des Öles mit Alkohol deutlich hervor. Es besitzt nicht den reinen Orangeblütengeruch. Spezifisches Gewicht bei 15° C. = 0,850; optische Drehung (100 mm-Rohr) = + 35°. Als Hauptbestandteile werden Limonen, Kamphen (?), Linalool (21,41 %), Linalylacetat (4,79 %), Anthranilsäure-Methyläther und ein Kohlenwasserstoff der Fettreihe nachgewiesen. Das chinesische Neroliöl vermag das französische Produkt nicht zu ersetzen, kann aber für Parfümeriezwecke Verwendung finden.

*Petitgrain mandarinier.* Als Neuheit erhielten Schimmel & Co.[3]) aus Südfrankreich ein als „Petitgrain mandarinier“ bezeichnetes Öl, welches jedenfalls aus Zweigen, Blättern und unreifen Früchten des Mandarinenbaumes erhalten wird. Spez. Gew. (15°) 1,005, optische Drehung + 7° 19'; löslich in etwa 9 Volumen 80%igen Alkohols. Das Öl ist schwach sauer, Verseifungszahl 159,1. Es hat eine starke bläuliche Fluorescenz und einen

1) Bull. de la Soc. de Chem. de Paris (3) 27, 278—80.
2) Pharm. Journ. 1902, 146. 3) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, April.

neroliartigen Geruch, der infolge eines kresolartigen Nebengeruches weniger angenehm erscheint. Phenolartige Körper konnten aus dem Öle isoliert werden, doch war bei der kleinen Probe die Menge derselben so gering, daß von einer näheren Charakterisierung Abstand genommen werden mußte. Derselben Quelle entstammte noch ein Muster *Essence Petitgrain citronnier*, welches in seinen Eigenschaften nicht unwesentlich von einem 1898 beobachteten Öle abweicht. Spez. Gew. (15°) 0,8869, optische Drehung + 20° 21'; löslich in 0,2 und mehr Volumen 90%igen Alkohols. Säurezahl 3,3, Verseifungszahl 45,7. Ebenso wie in dem 1898 erhaltenen Öl konnte auch in diesem Citral nachgewiesen werden.

*Petitgrainöl, Paraguay.* Petitgrainöl ist bisher nur wenig chemisch untersucht worden. Bekannt war eigentlich nur, daß Linalylacetat als Hauptbestandteil, Limonen und Geraniol, letzteres sowohl frei als auch als Essigester, darin enthalten sind. Schimmel & Co. untersuchten ein echtes Paraguayöl vom spez. Gewicht 0,8912, der optischen Drehung — 0° 36', und der Verseifungszahl 135. Es begann unter gewöhnlichem Druck bei 157°, unter 20 mm Druck bei 65° zu sieden. Gefunden wurde im Paraguy-Petitgrainöl: Furfurol, l-Pinen (?), l-Camphen (?), Dipenten, ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (l-Linalool), d-Terpineol (Schmp. 35°), Geraniol, Geranylacetat, sowie Spuren eines basischen Körpers [1]).

*Süßes Pomeranzenschalenöl.* Das Ol. Aurantii dulcis besteht hauptsächlich, zu mehr als 90%, aus d-Limonen. Den Rest machen sauerstoffhaltige Körper aus, welche die eigentlichen Träger des Geruches des Pomeranzenöls sind. K. Stephan [2]) untersuchte das Öl eingehend; er erhielt 96% Terpene, 1% sauerstoffhaltige Verbindungen und 3% wachsartigen Rückstand. Die nicht mehr als 1% betragenden sauerstoffhaltigen Anteile bestehen zu reichlich ³/₄ aus gleichen Teilen d-Terpineol und d-Linalool (Coriandrol), zu kaum ¹/₄ aus Decylaldehyd, Nonyalkohol und einem Caprylsäureester $C_8H_{15}O_2 . C_{10}H_{17}$. Als bemerkenswert ist zu verzeichnen, daß zu den wesentlichen Trägern des Pomeranzenaromas gesättigte Körper mit offener Kette gehören, nämlich Decylaldehyd, Nonylalkohol und Caprylsäureester.

*Süßes Pomeranzenöl* zeigt, wie Ogston und Moore mitteilen, in seinen physikalischen Eigenschaften viel weniger Schwankungen, als Bergamott- und Citronenöl. Das spezifische Gewicht liegt in den meisten Fällen zwischen 0,848 und 0,850, das Drehungsvermögen schwankt von + 96 bis + 99°. Die Angabe, daß bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke die zuerst übergehenden Anteile (10%) weniger stark drehen, als das ursprüngliche Öl, ist nach Ogston und Moore nicht zutreffend. Die Genannten beobachteten bei reinem Öle stets, daß diese Fraktion mindestens um einen Grad stärker dreht, als das Ausgangsmaterial; bei geringerer Zunahme des Drehungsvermögens liegt nach

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, Okt.
2) Journ. pr. Chem. 1902, 523.

ihnen der Verdacht nahe, daß das betreffende Öl eine Verfälschung mit Citronenöl oder Citronenölterpenen erfahren hat [1]).

*Über einen neuen, sich vom Limonen ableitenden Alkohol;* von P. Genvresse [2]). Wie das Pinen (siehe S. 350) verhält sich auch das Limonen gegen Stickstoffdioxyd, jedoch erfolgt die Bildung des neuen Alkohols, des Limonenols $C_{10}H_{16}O$, weit schwieriger, als die des Pinenols, denn bei der Einwirkung des Zersetzungsproduktes von 50 g Bleinitrat auf 200 g Limonen bleibt ein großer Teil des letzteren unverändert. Die Ausbeute an Limonenol beträgt etwa 4 %. Farblose Flüssigkeit von angenehmen, in keiner Weise an den des Limonens erinnerndem, von dem des Pinenols verschiedenem Geruch, die unter 15 mm Druck bei 135° siedet und bei 18° das spez. Gew. 0,9669 besitzt; $\alpha[D] = +19,21°$, $n[D] = 1,497$. Das Limonenol ist wie das Pinenol ein sekundärer Alkohol, es besitzt im Molekül die beiden doppelten Bindungen des Limonens, desgl. sein Oxydationsprodukt, das Limonenon, ein Keton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$. Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 20° das spez. Gew. 0,9606 besitzt; $\alpha[D] = +16,4$, $n[D] = 1,487$. Das Oxim des Limonenons $C_{10}H_{14}NOH$, schmilzt bei 85,5°, nach dem Wiedererstarren jedoch bei 72°, dem Schmelzpunkt des aktiven Carvoxims, mit dem es im übrigen, was Drehungsvermögen, Benzoylverbindung, Phenylisocyanatverbindung anbetrifft, identisch ist. Das Limonenonoxim bildet sich in geringer Menge auch bei der Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf Limonen.

*Über die Bestandteile und Wertbestimmung des Kalmusöles;* von R. Beckstroem [3]). Verf. untersuchte die hochsiedenden Anteile eines Kalmusöles von japanischer Herkunft. Das schwach links drehende Öl zeigte saure Reaktion, bedingt durch einen Gehalt von 1,5 % freier Säure. Aus dem Säuregemisch, welches durch Ausschütteln mit 2%iger Natriumcarbonatlösung erhalten wurde, wurden *n-Heptylsäure* und *Palmitinsäure* isoliert. Freie Phenole waren zu 0,5 % vorhanden und konnten durch Schütteln mit 2%iger Kalilauge isolirt werden. Aus den Phenolen wurde *Eugenol* isoliert. Der charakteristische Riechkörper, welcher dem Öl durch Natriumsulfit entzogen wurde, erwies sich als *Asarylaldehyd* oder 2, 4, 5 Trimethoxybenzaldehyd. Veresterte Säuren, Palmitinsäure und Essigsäure waren nur in Spuren vorhanden. Aus den höchstsiedenden Anteilen der von den bis jetzt genannten Stoffen befreiten Öles wurde auch der von v. Soden und Rojahn beobachtete krystallinische Körper $C_{15}H_{26}O_2$ erhalten, den Verf. mit dem Namen *Calameon* bezeichnet. In seinen chemischen Eigenschaften zeigt das Calameon große Eigenschaften mit dem Cineol. Wie dieses addiert auch das Calameon 1 Mol. Salzsäure und 2 At. Brom. Durch wasserentziehende Mittel z. B. verd. Schwefelsäure oder Acetylchlorid entsteht aus dem Calameon ein

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, April. 2) Compt. rend. 132, 414—16.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 259; vgl. dies. Ber. 1901, 303.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, den Verf. als *Calamen* bezeichnet. Durch Oxydation läßt sich das Calameon in die einbasische *Calameonsäure* $C_{15}H_{24}O_4 . H_2O$ überführen. Mit metallischem Natrium gibt das Calameon in ätherischer Lösung eine Natriumverbindung $C_{15}H_{24}O_2Na$. Außer dem Calameon wurde aus dem Öle noch das bei 61° schmelzende Asaron erhalten. Zur Wertbestimmung des Kalmusöles, welche in der Bestimmung des Asarongehaltes besteht, empfiehlt Verf. die Bestimmung des Methoxyls nach Zeisel und bezeichnet als Methylzahl die Anzahl der Milligramme Methyl, welche durch Kochen mit Jodwasserstoff aus 1 g des Öles abgespalten wird. Aus der Methylzahl läßt sich dann annähernd genau die Menge des Asarons berechnen, da von den Bestandteilen des Kalmusöles nur dieses Methoxyl enthält. Eine Methylzahl 10 entspricht 4,615 % an Arsen.

Einen interessanten Vortrag über die *Gewinnung von Kampfer und Kampferöl,* sowie über die *Darstellung von Safrol aus dem Kampferöl,* den Nakazo Sugiyama in der pharmazeutischen Gesellschaft zu Tokio hielt[1]), teilen Schimmel & Co. in ihrem Oktoberberichte auszugsweise mit. Man unterscheidet vier Arten des Kampfers, Joko-Kampfer, Tehuko-Kampfer, Berg-Kampfer und raffinierten Kampfer. Joko-Kampfer ist der gut getrocknete Tehuko-Kampfer; mit Berg-Kampfer wird dasjenige Produkt bezeichnet, welches aus dem Gewinnungsort bezogen wird. Raffinierter Kampfer ist das in der Gegend von Osaka und Kobe durch Trennung aus dem Kampfer-Rohöl dargestellte Produkt. Der nach Europa und Amerika exportierte Kampfer ist zum größten Teil Berg-Kampfer, daneben auch raffinierter Kampfer. Das Kampferöl wird unterschieden im Kampfer-Rohöl, Kampfer-Weißöl und Kampfer-Rotöl. *Kampfer-Rohöl* wird in der Weise hergestellt, daß Kampfer-Späne mit Wasser versetzt einer Destillation unterworfen werden. Nachdem der beim Erkalten auskrystallisierte Kampfer mechanisch entfernt worden ist, stellt es ein durchsichtiges, hellgelbes bis braungelbes, dünnflüssiges Öl dar, welches einen durchdringenden Geruch besitzt. Das spezifische Gewicht schwankt je nach der Herkunft und dem Alter der Bäume. Produkte aus den Provinzen Izu, Kii und aus den älteren Bäumen besitzen allgemein ein höheres spezifisches Gewicht, während Öle aus Kiyushu, Riyu-Kiu, Zuschima und Tai-Wau oder aus jüngeren Bäumen ein niedrigeres spezifisches Gewicht zeigen. Im allgemeinen schwankt das spezifische Gewicht zwischen 0,95—0,995. Nur in der Gegend von Osaka und Kobe werden aus dem Kampfer-Rohöl raffinierter Kampfer, Kampfer-Weißöl und Kampfer-Rotöl getrennt. *Kampfer-Weißöl* wird aus dem Kampfer-Rohöl durch fraktionierte Destillation, nach der Trennung vom Kampfer, gewonnen und stellt ein farblosdurchsichtiges, dünnflüssiges, ätherisches Öl dar, dessen Geruch kampferähnlich durchdringend ist. Spezifisches Gewicht ungefähr 0,87—0,91. Auf —20° abgekühlt, findet keine Ausscheidung statt;

1) Journ. pharm. Soc. of Japan 1902, April.

beim Erwärmen ist es flüchtig, siedet ungefähr von 150—159° und besteht aus Pinen, Phellandren, Cineol und Dipenten. Da es dem Terpentinöl ähnelt, wird es an seiner Stelle in der Praxis vielfach angewandt. Da dieses Öl noch etwas Kampfer enthält, ist es möglich, durch sorgfältigste Destillation noch etwas Kampfer zu erhalten. *Kampfer-Rotöl* wird aus dem Kampfer-Rohöl durch fraktionierte Destillation gewonnen, nachdem Kampfer-Weißöl und dann Kampfer entfernt worden sind. Die höher als Kampfer und Weißöl siedenden Teile werden gesammelt; sie stellen ein durchsichtiges, braunes bis tiefbraunes, dünnflüssiges Öl dar, welches flüchtig ist und schwach durchdringend nach Kampfer riecht. Spezifisches Gewicht ca. 1,0—1,035. Es siedet bei 225—270°, besteht hauptsächlich aus Safrol, es enthält Eugenol, und daneben auch ein wenig Kampfer. *Safrol-Darstellungsverfahren.* Um aus dem Kampfer-Rotöl Safrol zu gewinnen, wird fraktioniert destilliert und die dem Siedepunkt des Safrols naheliegenden Anteile, welche hohes spezifisches Gewicht besitzen, werden gesammelt; darauf wird stark abgekühlt, bis sich rhombische durchscheinende Krystalle abscheiden, die im starkgekühlten Raume zwecks Trennung von der Mutterlauge auf dem Filter gesammelt werden. Diese Safrolkrystalle werden in flachen Schalen durch Erwärmen verflüssigt und in der Kälte umkrystallisiert; dies wird mehrmals wiederholt. Von 11250 ccm Kampfer-Rotöl wurden 2340,1 g (ca. 21 %) gewonnen. Die Prüfung ergab folgendes Resultat: Farblose, rhombische Krystalle oder farblose, durchscheinende Flüssigkeit, spezifisches Gewicht bei 15° C. 1,107. Siedet bei 230—235°; auf — 20° abgekühlt, entstehen weiße Krystallaggregate, welche bei 12° noch nicht schmelzen. Löst sich sehr leicht in 2—5 Teilen Alkohol, Chloroform und Äthyläther. In Schwefelsäure löst es sich mit violettroter, in Salpetersäure mit hochroter Farbe auf. Über die alkalilöslichen Bestandteile des Kampferöles ist bisher nur wenig bekannt. Bei der Destillation sammeln sich im wässerigen Verlauf Aldehyde und Säuren an, doch sind letztere nicht näher charakterisiert worden. In den höher siedenden Fraktionen ist Eugenol in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden. Bei der weiteren Aufarbeitung der hochsiedenden saueren Anteile wurde neben Eugenol späterhin Karvakrol isoliert; es zeigte den Siedepunkt 86—88° (2 mm) und wurde durch den Geruch, sowie durch das bei 136° schmelzende Phenylurethan identifiziert. Anscheinend ist ferner ein zweites Phenol in der Rohfraktion vom Siedepunkt 94—99° (3 mm) neben Karvakrol enthalten, da außerdem ein unscharf zwischen 85—95° schmelzendes Urethan erhalten wurde. Von den alkalilöslichen Anteilen sind ca. 3 % in verdünnter Sodalösung löslich; sie bestanden aus einem Gemenge von Karbonsäuren der Fettreihe, unter denen Kaprylsäure vorherrschte. Sie wurde charakterisiert durch ihren Erstarrungspunkt + 15° C., und ihren Siedepunkt, 113—114° (4 mm), sowie durch das Kalksalz und das Silbersalz. Durch ihr leicht lösliches Kalksalz ließ sich aus den Rohsäuren eine flüssige Säure vom Siedepunkt 114—115°

(4 mm) abtrennen, deren Silbersalz dargestellt und analysiert wurde. Demnach liegt eine Säure $C_9H_{16}O_2$, vermutlich der Ölsäurereihe zugehörend, vor.

Aus dem verschiedenen Verhalten des *Camphens* und des *Bornylens* gegen schwache Salpetersäure kann man nach M. J. Konowalow[1]) auf einen Unterschied in der Struktur der beiden Kohlenwasserstoffe schließen. Zu befürworten sind im Allgemeinen die Formeln Wagners für Bornylen $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{\|}_{CH}$ und für Camphen $C_8H_{14} = C = CH_2$.

*Analytische Untersuchungen über einige Jasminöle;* von Jeancard und Satie[2]). Nach den Mitteilungen von Verley ist das Methylenacetal des Phenylglykols das riechende Prinzip des Jasmins, doch wurde dieser Körper von Hesse und Müller in dem Jasminöl nicht aufgefunden. Verfasser weisen darauf hin, daß bei der Untersuchung des Jasminöles leicht falsche Resultate erhalten werden können, wenn man den Umstand außer acht läßt, daß die durch „enfleurage à froid“ dargestellte Pomade, welche meistens als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Jasminöls benutzt wird, sehr häufig neben Jasminöl auch Orangenblütenöl und Benzoëharz enthält, die natürlich ebenfalls in die Extraktionsmittel mit übergehen. Verfasser haben an einigen Jasminölen, die teils durch Enfleurage mittels reiner Vaseline, teils durch Wasserdampfdestillation frischer und bereits zur Enfleurage benutzter Blüten gewonnen war, einige physikalische und chemische Konstanten bestimmt. Sie fanden Verseifungszahlen zwischen 103 und 155, entsprechend einem Gehalt von 36,26 bis 54,39 % Linalylacetat, bezw. 27,70 bis 41,65 % Benzylacetat, wobei das aus den bereits zur Enfleurage benutzten Blüten gewonnene Öl außer Betracht gelassen ist. Das spez. Gewicht stieg mit der Verseifungszahl, jedoch nicht proportional.

*Darstellung von künstlichem Jasminblütenöl.* Das ätherische Öl der Jasminblüte ist eine wasserhelle oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,015 bei 15° C., optische Drehung 3° 30' (100 mm Rohr), Verseifungszahl 260. 1 kg davon entspricht 1000 kg Jasminblüten und hat einen Wert von 3000 Mk. Es wurde nun gefunden, daß das Jasminöl als Hauptbestandteil der Quantität nach das bisher in ätherischen Ölen noch nicht nachgewiesene Benzylacetat enthält, und daß ein dem natürlichen Öle fast völlig gleichendes Präparat erhalten wird, wenn man Benzylacetat, Linalylacetat, Linalool und Benzylalkohol in folgendem Verhältnisse mit einander mischt: 0,55 Benzylacetat, 0,15 Linalylacetat, 0,10 Linalool, 0,2 Benzylalkohol. D. R.-P. No. 132 425, von Heine & Co.

*Darstellung von Diacetylionon.* Man trägt rohes oder nur

1) Chem. Ztschr. 1902, 454.
2) Bull. de la Soc. chim de Paris (3) 23, 555—56.

durch Wasserdampfdestillation gereinigtes Acetylpseudoionon (Citralidenacetylaceton) unter gutem Rühren in die fünffache Menge auf 10° abgekühlter 80%oiger Schwefelsäure ein. Nach Beendigung dieser Operation wird die Mischung vorsichtig auf etwa 50° erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird gesammelt, mit Wasserdampf übergetrieben und dann im Vakuum rektifiziert, indem die bei 25 mm zwischen 170 und 177° (unkorrig.) siedenden Anteile aufgefangen werden. Das Acetylionon bildet ein gelbliches Öl von angenehmem Geruch, besitzt bei 18° ein spezifisches Gewicht von etwa 1,03 und einen Brechungsindex von etwa 1,521. Beim Erwärmen mit alkalischen Lösungen spaltet sich Ionon ab. D. R.-P. 126960. Haarmann & Reiner, Holzminden.

*Über Lavendelöle und die Ursache der Schwankungen ihres Estergehalts;* von Jeancard und Satie[1]). Der Wert der Lavendelöle wird durch den Estergehalt des betreffenden Öles bestimmt. Verfasser haben deshalb eine Untersuchung darüber angestellt, ob, bezw. wie weit der Estergehalt von der Höhe des Standortes der Pflanze, von der Blüte und der Wasserdampfdestillation beeinflußt wird. Die Höhe des Standortes der Pflanze scheint nur einen unbedeutenden Einfluß auf den Estergehalt des Öles zu haben, doch ist nicht ausgeschlossen, daß sie einen solchen auf die Feinheit des Geruches der Öle besitzt. Die Untersuchungen über den Einfluß der Blüte auf den Estergehalt sind noch nicht abgeschlossen, doch steht außer jedem Zweifel, daß das Öl der Blüten einen weit feineren Geruch besitzt, als dasjenige der Blätter und Stengel. Der Einfluß der Wasserdampfdestillation auf den Estergehalt des Öles ist dagegen sehr bedeutend. Der Estergehalt nimmt von den ersten bis zu den letzten Anteilen der Destillation konstant zu, woraus folgt, daß die Destillation völlig zu Ende geführt werden muß, um die Gesammtmenge der in den Pflanzen vorhandenen Ester zu bekommen. Andererseits muß die Destillation möglichst rasch zu Ende geführt werden, da während der Destillation die Ester z. T. verseift werden. Es genügt z. B. schon, wie aus den Versuchen der Verfasser hervorgeht, das Öl einige Zeit mit destilliertem Wasser zu kochen, um eine teilweise Verseifung der Ester herbeizuführen. Ein Salzgehalt des Wassers begünstigt die Verseifung; es muß daher zur Destillation ein Wasser verwendet werden, welches nur einen sehr geringen Rückstand hinterläßt.

*Lavendelöl.* Zur Erhöhung der Verseifungszahl dieses Öles scheint man neuerdings demselben Benzoësäure zuzusetzen. Dieses neue Fälschungsmittel ist an und für sich nicht schlecht gewählt, da durch dasselbe die physikalischen Eigenschaften des Öles nicht beeinflußt werden und das betreffende Öl sich nur durch eine schwache Säurezahl verdächtig macht. Das Öl wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, letztere sodann

1) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 23, 549—54.

wieder vom Öle getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb eine gelbbraune Masse, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließ und weiße Krystalle lieferte. Da letztere beim Erwärmen sublimierten, so wurde die ganze Menge durch Sublimation gereinigt, wobei feine Krystallnadeln vom Schmp. 120° resultierten. Dieselben wurden als synthetische (chlorhaltige) Benzoësäure erkannt[1]).

*Verfälschung von Lavendelöl mit Salicylsäure;* von J. Everhard Weber[2]). Seit der Einführung der Estermethode zur Wertbestimmung des Lavendelöles durch Schimmel & Co. hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Lavendelöl durch Zusatz von Substanzen, welche die Esterzahl wirklich oder scheinbar erhöhen, zu verfälschen. So wurden z. B. von Schimmel & Co. folgende Verfälschungsmittel gefunden: Succinyläthyläther, Harz und neuerdings Benzoësäure. Zu diesen muß nun auch die Salicylsäure gezählt werden, die Verf. in einem Lavendelöle fand. Die Untersuchung des Öles gab folgende Werte: $d_{15} = 0,893$, $[\alpha]_D = -6° 42'$, Säurezahl = 4,48, Estergehalt = 35,52 %, berechnet als Linalylacetat. Das Öl löste sich in 2,5 Vol. 70%igen Alkohols. Die Säurezahl war allerdings eine Kleinigkeit höher als gewöhnlich, aber zur Beanstandung lag kein Grund vor. Nach einiger Zeit zeigte das Öl eine rötliche Mißfärbung; die rote Farbe verschwand beim Schütteln des Öles mit Lauge oder mit verdünnter Salzsäure; die wässerige Lösung gab Eisenreaktion. Eine alkoholische Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine dunkelrote Färbung. Es gelang durch Ausschütteln des Öles mit Kalilauge, Ansäuern der wässerigen Flüssigkeit mit Salzsäure, Ausschütteln derselben mit Äther und Reinigung des Ätherrückstandes, weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 156—157° zu erhalten, die mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung gaben und beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Methylalkohol den charakteristischen Geruch des Wintergrünöles entwickelten.

*Über die Konstitution des Likareols (Linalools);* von Ph. Barbier[3]). Einer kürzlich erschienenen Mitteilung des Verfassers kommt die von Tiemann dem Linalool zuerteilte Konstitutionsformel $CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3)(OH) . CH . CH_2$ nicht diesem, sondern dem Myrcenol zu. Das mit letzterem isomere, aber von diesem völlig verschiedene Linalool (Likareol) muß also eine andere Konstitution besitzen. Das natürliche Linalool $C_{10}H_{18}O$, welches unter 10 mm Druck bei 86—88° siedet und ein wechselndes Drehungsvermögen nach links zeigt, ist, wie Verfasser ausführt, kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch aus Linalool und l-Terpineol; es enthält ferner aktives Myrcenol und einen ungesättigten inaktiven Äther von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Es ist möglich, daß das natürliche Linalool ein noch weit komplexeres Gemisch ist und noch andere aktive Alkohole enthält.

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, April. 2) Chem.-Ztg. 1901, 875.
3) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 528.

Reines natürliches Linalool und dessen optisches Drehungsvermögen ist also bis jetzt noch nicht bekannt. Der folgende Versuch scheint nun darauf hinzuweisen, daß das natürliche Linalool inaktiv ist. Wird nämlich eine Natriumsalzlösung des sauren Bernsteinsäureesters des nach Stephans Angaben aus dem sauren Phthalsäureester des Geraniols gewonnenen i-Linalools der Einwirkung von Penicillium glaucum unterworfen, so verschwindet wohl ein großer Teil des Esters, der zurückbleibende Teil aber liefert wiederum ein i-Linalool. Aus dem Umstand, daß die Oxydationsprodukte des Linalools und Geraniols die gleichen sind, folgert Verfasser weiter, daß diese beiden Alkohole die gleiche Konstitution $CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : CH . CH_2OH$ besitzen und demnach stereoisomer sein müssen. Diese Annahme erklärt auch auf sehr einfache Weise eine Reihe von Reaktionen des Linalools, für deren Erklärung man bisher die Hypothese der intramolekularen Umlagerung heranziehen mußte.

*Lindenblütenöl*, welches den zehnfachen Wert des Rosenöles besitzt, wird von H. Haensel dargestellt und in alkoholischer Lösung in den Handel gebracht. Das reine Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und wird beim Erwärmen flüssig. In Alkohol ist es nicht sehr leicht löslich, so daß es sich aus den Lösungen bei niedriger Temperatur ausscheidet [1].

*Im Majoranöle* fanden Genvresse und Chablay [2], und zwar in zwei Ölen verschiedener Herkunft übereinstimmend ein linksdrehendes Pinen, ein neues Keton $C_{10}H_{16}O$ und wahrscheinlich Pulegon. Das Terpen wurde als Pinen identifiziert durch das Nitrosochlorid und das Chlorhydrat. Das Keton riecht nach Minze, siedet unter 740 mm Druck bei 208—209° C. und enthält eine doppelte Bindung; es verbindet sich mit Natriumbisulfit, Hydrooxylamin und Semicarbazid. Außerdem fand man eine unter 738 mm Druck bei 220—225° C. siedende Flüssigkeit, die ein Oxim vom Schmelzpunkte 118—119° C. bildete, was beides dem Pulegon entspricht.

*Marrubiumöl*. Bei der Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen gab das Kraut von Marrubium album 0,0526, das von M. nigrum nur 0,036 % ätherisches Öl. Beide Öle sind konkreter Natur; ihre Schmelzpunkte liegen bei 17,5° C. beziehentlich 16,5° C. Die spezifischen Gewichte wurden ermittelt bei Oleum Marrub. alb. mit 0,9414, beim Oleum Marrub. nigr. mit 0,934. Die Öle sind von tiefschwarzbrauner Farbe, mit einem penetranten, an Tabaksaft erinnernden Geruch behaftet und von bitterem Geschmack. Beile Öle lösen sich leicht und vollständig in Äther und Alkohol [3].

*Moschuskörneröl*. Das Moschuskörneröl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und zwar ist der das Erstarren veranlassende Körper höchst wahrscheinlich Palmitinsäure. Die Fettsäure hat

---

1) Ber. v. H. Haensel 1902, Juli. 2) Chem.-Ztg. 1902, 501.
3) Ber. v. H. Haensel 1902, Januar.

sich in der Praxis vielfach als störend erwiesen. Schimmel & Co.[1]) bringen deshalb das Moschuskörneröl — analog dem Irisöl — von dieser Fettsäure befreit in flüssigem Zustande in den Handel. Das flüssige Moschuskörneröl bleibt bei jeder Temperatur flüssig und besitzt ungefähr die 6fache Ausgiebigkeit des gewöhnlichen Öles. Seine physikalischen Eigenschaften sind folgende: Spez. Gew. 0,909, optische Drehung + 1° 10', Säurezahl 2,4, Esterzahl 180,5. Das Öl löst sich klar bereits in 5—6 Volumen 80%igen Alkohols.

*Nelken-Öl.* Zur Isolierung des im Nelken-Öl entaltenen Methyl-n-amylketons haben Schimmel & Co.[2]) ihre früheren Untersuchungen wieder aufgenommen. Die bis 159° siedenden Anteile vom Vorlauf des Öles wurden mit Bisulfit behandelt. Beim Zerlegen der festen Bisulfitverbindung trat ein heftig zum Husten reizender Geruch auf, der wahrscheinlich von Valeraldehyd herrührte. Das von Furfurol durch Oxydation mit 1—2%iger Permanganatlösung gereinigte Keton destillierte bei 151—153°. Das spezifische Gewicht wurde bei 0° zu 0,8332, bei 15° zu 0,8223 gefunden. Optisches Drehungsvermögen zeigt es nicht. Durch das bei 122—123° schmelzende Semikarbazon wurde seine Identität mit dem Keton des Zeylon-Zimt-Öls erkannt. Beim Verseifen der bei 200—240° destillierenden Fraktionen wurde Benzoësäure in beträchtlicher Menge isoliert. Sie wurde nachgewiesen durch den Schmelzpunkt (121°), die Bildung eines Sublimats und das Auftreten des Geruches nach Benzoësäuremethylester beim Erhitzen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Da Methylalkohol im Nelken-Öl schon früher aufgefunden ist, darf wohl angenommen werden, daß der Benzoësäuremethylester einen Bestandteil des Öles bildet. Terpene konnten in den entsprechenden Fraktionen auch diesmal nicht nachgewiesen werden.

*Französisches Pfefferminzöl* wurde von H. Haensel untersucht.

| | Französisches Pfefferminzöl | Terpenfreies französisches Pfefferminzöl | Terpene aus französischem Pefferminzöl |
|---|---|---|---|
| Spezifisches Gewicht 15° C. . . | 0,914 | 0,922 | 0,874 |
| Polarisation 100 mm-Rohr 20° C. | — 17,74 | — 20,10 | — 25,47. |

1 Gewichtsteil terpenfreies französisches Pfefferminzöl ist löslich in 3 Gewichtsteilen Weingeist von 70 Vol. %, oder 20 Gewichtsteilen Weingeist von 60 Vol. %[3]).

*Italienisches Pfefferminzöl,* welches meist im Lande selbst verbraucht wird und nur selten in den deutschen Handel gelangt, ist schwach grünlichgelb gefärbt und hat einen Geruch, der etwas an Polei erinnert. Seine physikalischen Konstanten sind folgende: Spez. Gew. bei 15° 0,9122, optische Drehung — 16° 21'; löslich ist es in etwa 7 Vol. 70%igen und in 1,1 Vol. 80%igen Alkohols

1) Ber. von Schimmel & Co. 1902, Okt. 2) Ebenda.
2) Ber. von H. Haensel 1902, April.

mit beträchtlicher, bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels in beiden Fällen allmählich schwächer werdender Opalescenz. Das Öl hat einen Gesamtmentholgehalt von 52,5 %; davon sind 7,89 % verestert, der Rest ist als freier Alkohol vorhanden. Entsprechend diesem niedrigen Mentholgehalte ersarrt es beim Einsetzen in eine Kältemischung nicht. Dagegen weist es einen ziemlich hohen Gehalt an Menthon (22 %) auf[1]).

*Glykolsäurementhylester.* Man esterifiziert Menthol oder seine Derivate mit Hilfe von Glykolsäure. Z. B. werden 7,6 kg Glykolsäure mit 15,6 Menthol 6 Stunden auf 175° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird darauf durch Destillation im Vakuum und wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroïn und schließlich aus Alkohol gereinigt. Der Glykolsäurementhylester $CH_2(OH)COOC_{10}H_{19}$ krystallisiert in guten ausgebildeten, weißen, glänzenden Nadeln, ist geruchlos, in Wasser nur wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Alkalien und Alkalikarbonate wird es leicht verseift. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°. Der Ester ist geschmacklos, übt keine Reizwirkung mehr aus, weist aber die therapeutisch wertvollen Wirkungen des Menthols noch vollständig auf. D. R.-P. 136411. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

*Synthese des Menthons;* von Georges Leser[2]). Der vom Verfasser zur Synthese des Mentons eingeschlagene Weg geht vom Methyl-l-acetyl-4-cyclohexanon-4

$$\begin{array}{c} CH_2\ CO \\ CH_3.CH\langle\qquad\rangle CH.COCH_3 \\ CH_2\ CH_2 \end{array}$$

aus, indem das bewegliche H-Atom durch den Isopropylrest ersetzt wird, worauf das entstehende Acetylmenthon durch Verseifung in Menthon übergeführt wird. — Eine Lösung von 6 g Kalium in 60 g absolutem Alkohol wird mit 25 g Acetylmethylcyclohexanon und einem geringen Überschuß (30 g) von Isopropyljodid 3 Stunden im Rohr auf siedendem Wasserbade erhizt, die erkaltete Reaktionsflüssigkeit vom ausgeschiedenen KJ abfiltriert, mit Wasser ausgefällt und das sich abscheidende Acetylmenthon in üblicher Weise gereinigt und schließlich im Vakuum rektifiziert. Das so gewonnene, schwach nach Minze riechende Acetylmenthon, welches unter 13 mm Druck bei 133—135° siedet, lieferte bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge in geringer Ausbeute Menthon vom Siedepunkt 207—208°, das durch sein Semikarbazon und durch die Überführung in Menthoximsäure indentifiziert wurde.

Im Verfolg seiner Mitteilungen zur Kenntnis der ätherischen Öle berichtete O. Wallach[3]) über *Phellandren.* Als wichtig sei

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1902, Okt.
2) Compt. rend. 134, 1115—16. 2) Lieb. Ann. d. Chem. 1902, 313—45.

hervorgehoben: 1. Das Phellandren läßt sich mit Hilfe von Brom leicht zu Cymol abbauen. 2. Es addiert Stickstofftrioxyd; das dabei entstehende Phellandrennitrit $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$ ist eine gesättigte Verbindung. 3. Letztere geht unter dem Einflusse einer ganzen Reihe von Reagenzien unter Abspaltung von $(NOH)_2$ in $C_{10}H_{15}NO_3$ über, die als Phellandrennitroosoxyd aufzufassen ist; ein Öl, das sich durch einen stechenden Geruch und seine furchtbare Wirkung auf die Augenschleimhäute bemerkbar macht. 4. Bei der Reduktion von Phellandrennitrit oder Phellandrennitrosooxyd entsteht ein Gemenge von Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocavylamin. 5. Bei der Oxydation von Phellandrennitrit entstehen neben anderen Produkten Terephthalsäure und Isopropylbernsteinsäure.

*Einwirkung von krysstallisierter Arsensäure auf Pinen;* von P. Genvresse[1]). Früheren Mitteilungen des Verfassers zufolge entsteht bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Pinen das Pinenol. Entgegen den Erwartungen des Verfassers reagiert Arsensäure auf das Pinen nicht in analoger Weise; sie wirkt hier nur in geringem Maße als Oxydationsmittel, denn es entstand neben wenig Cymol und Terpineol je nach dem Verhältnis der Arsensäure zum Pinen entweder ein mit dem Ausgangsmaterial bis auf den Geruch identisches Pinen oder Terpinen. Erhitzt man 1 kg Pinen 3 Stunden mit 25 g krystallisierter Arsensäure am Rückflußkühler, so erhält man ein Pinen zurück, welches einen zitronenähnlichen Geruch besitzt, in allen seinen übrigen Eigenschaften aber mit dem Ausgangsmaterial völlig identisch ist, sodaß man nur annehmen kann, daß der terpentinartige Geruch des Pinens von einer Verunreinigung herrührt, die ihm durch die Arsensäure entzogen worden ist. Nimmt man anstatt 25 g 250 g Arsensäure, so erhält man etwa 630 g Terpinen, welches auf diese Weise technisch dargestellt werden kann.

*Eine Analyse des Poleiöles* führte Tétry[2]) an Material von Schimmel & Co. aus. Bei der fraktionierten Destillation unter 20 mm Druck erhielt er drei Fraktionen: eine ziemlich große unter 105°, eine kleinere zwischen 105 und 110° und die Hauptfraktion zwischen 110 bis 112°, die das Rohpulegon darstellte. Es blieb ein geringer, höher siedender Rückstand. Den Nachweis des Menthols im Rohpulegon hat er in zweifacher Weise geführt durch Darstellung des Benzoates und Destillation im Vakuum, und durch Umwandlung des Pulegons in das Oxim und Vakuumdestillation, wobei das Menthol in der flüchtigsten Fraktion sich befand. Die Hauptfraktion des Poleiöles enthält etwa 10 % Menthol, Pulegon und wahrscheinlich α- und β-Isopulegon. Die übrigen Fraktionen wurden dreimal der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Es wurden zwei Fraktionen bei 20 mm Druck mit den Siedepunkten 60 bis 90° und 90 bis 110° erhalten. In der letzteren konnte Menthon nachgewiesen werden. In der unter

1) Compt. rend. 134, 360—62.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 116.

90° siedenden Fraktion scheinen geringe Mengen Terpene vorhanden zu sein.

J. W. Brandel[1]) hat aus den Früchten von *Pseudocymopterus anisatus Gray*, einer in den Bergen von Colorado, Utah und Nevada vorkommenden Pflanze, ein ätherisches Öl dargestellt, das in seinem Geruche sehr an Anisöl erinnert, bei niedriger Temperatur aber nicht erstarrt. Die Früchte, aus denen das Öl gewonnen wurde, besitzen ebenfalls einen kräftigen Anisgeruch.

*Über Rautenöl und Reaktionen der Ketone derselben;* von C. Mannich[2]). Verf. hat die beiden Ketone, aus denen das Rautenöl im wesentlichen besteht, das er *n-Nonylmethylketon* und das *n-Heptylmethylketon* näher untersucht. Durch Reduktion gehen beide Ketone in die entsprechenden sekundären Alkohole Heptylmethylkarbinol über. Die Reduktion läßt sich glatt mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung ausführen. Vom Nonylmethylkarbinol wurden verschiedene Ester dargestellt, so der Essigester, Benzoësäureester, Oxalsäureester und des Phenylcarbaminsäureester. Durch Wasserabspaltung wurde aus dem Nonylmethylcarbinol ein Äther $C_{22}H_{46}O$ und ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher im wesentlichen aus 2-Undecylen $CH_3 - CH = CH - C_8H_{17}$ neben kleinen Mengen des isomeren 1-Undecylens $CH_2 = CH - CH_2 - C_{18}H_8$ bestand. Aus den Ketonen des Heptylmethylketons wurde durch Reduktion das 2-Nonylamin $CH_3 - CH(NH_2) - C_7H_{15}$ erhalten, aus dem Nonylmethylketon das entsprechende 2-Undecylamin. Durch Kondensation wurde aus dem Nonylmethylketon eine Verbindung $C_{22}H_{24}O$ erhalten, welche dem aus Aceton sich bildenden Mesityloxyd entspricht.

*Die Bestandteile eines Rautenöls.* Zur Darstellung von Methylnonylketon bekamen B. Power und H. Lees[3]) aus einer englischen Fabrik ein Rautenöl, das, obwohl als „Ol. Rutae Angl.“ bezeichnet, dennoch nicht von einheimischem Kraut gewonnen worden war. Aus ihren Resultaten und mit Berücksichtigung derjenigen von Thoms[4]) und von Soden und Henle[5]) vermuten die Verfasser, daß das Kraut aus Algier stammt. Das in zwei Teilen 70%igen Alkohols vollständig lösliche Öl war hellbraun gefärbt: D 15,5—16° = 0,8405. $\alpha$D = — 3° 48′ für eine 100 mm-Röhre. Nachstehende Bestandteile wurden identifiziert: (1) Methyl-n.-heptylketon, Sp. 194,5—195,5° bei 765 mm. D. 14—16° = 0,8296 (Semicarbazon, Schmelzp. 119—120°); (2) Methyl-n.-nonylketon, Sp. 231,5—232,5°; D. 20,5—16° = 0,8263 (Semicarbazon, Schmelzp. 122°); (3) Methyl-n-heptylcarbinol, Sp. 198 bis 200°; D. 19/16° = 0,8273, $\alpha$D = 3° 44′ in einer 50 mm-Röhre; Acetat Sp. 213—215°; D 20,5—16° = 0,8605; $\alpha$D = 3° 3′ in einer 50 mm-Röhre (Oxydation des Alkohols führt zu dem entsprechenden Keton, Sp. 195—199°, Semicarbazon, Sp. 118—119°);

1) Pharm. Rev. 1902, S. 218. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 267.
3) Chemical News 1902, 265; d. Pharm. Ztg. 1902, 980.
4) Dies. Bericht 1901, 125. 5) Ebenda 1901, 322.

(4) Methyl-n.-nonylcarbinol, Sp. 231—233° : αD = — 1° 18′ in einer 25 mm-Röhre (Oxydation führt zu dem entsprechenden Ketonoxim, Schmelzp. 46—47°); (5) ein blaues Öl von hohem, aber nicht konstantem Siedepunkt; (6) Essigsäure; (7) eine basische, wie Chinolin riechende Substanz; (8) ein Gemenge von freien Fettsäuren; (9) Methylsalicylsäure; (10) ein Ester der Valeriansäure, scheinbar ein Aethylester; (11) Pinen (Nitrosochlorid, Nitrolpiperidid, Schmelzp. 119—120°; (12) l-Limonen (Tetrabromid, Schmelzp. 103°); (13) Cineol (Verbindung mit Tetrajodopyrrol, Schmelzp. 114—115°, und Hydrobromid, Schmelzp. 55—56°). Die relativen Verhältnisse der oben genannten Verbindungen sind annähernd wie folgt: Die beiden Ketone betrugen 80 % und waren etwa in gleichen Mengen vorhanden. Die zwei Alkohole repräsentierten ungefähr 10 %, Methyl-n-heptylcarbinol vorherrschend; sie waren teils frei, teils als Essigsäureester anwesend. Die Terpene zusammen mit Cineol betrugen etwa 1 % und das blaue Öl ungefähr 0,5 %. Von dem nicht ketonischen Teil des Öles wurde eine kleine Menge einer nicht destillierbaren, viskosen Substanz, wohl ein Zersetzungsprodukt, abgeschieden. Da die den Ketonen und Alkoholen zugesellten Substanzen in so kleinen Mengen vorhanden sind und das Limonen das seltener vorkommende linksdrehende ist, so nehmen die Verfasser an, daß alle diese Substanzen natürliche Bestandteile des Öles sind.

*Rhapontikumöl* (Oleum Radicis Rhapontici). Aus der zerkleinerten Wurzel von Rheum Rhaponticum, wurden von H. Haensel[1]) durch Destillation mit Wasserdämpfen aus 110 kg Wurzel 4,52 g = 0,0041 % eines intensiv gelb gefärbten, konkreten Öles gewonnen, das nach längerem Stehen einen braungelben, krystallinischen Körper abschied. Infolge der nur geringen Menge des zur Verfügung stehenden Rhapontikumöles mußte von der Ermittelung des spezifischen Gewichtes, des Erstarrungspunktes, des Siedeverhaltens beim Fraktionieren und der optischen Drehung Abstand genommen werden, doch konnte der Schmelzpunkt bei 25,5° C. bestimmt werden. Was seine Löslichkeit anbetrifft, so war das Öl in Alkohol, Äther und Chloroform mit gelber Farbe, in Kaliumkarbonatlösung mit braunroter, in Ammoniak mit rotvioletter und in Kalilauge mit roter Farbe bis auf einen minimalen Rückstand löslich. Darauf wurde ein Teil des Rhapontikumöles mit wenig Benzol übergossen und abfiltriert; der auf dem Filter mit braungelber Färbung zurückbleibende Körper wurde gereinigt und bildete goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 158° C., welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief purpurroter Farbe lösten. Hierdurch schien die Vermutung berechtigt, daß Chrysophansäure vorlag, und es wurden die goldgelben Krystalle daraufhin in folgender Weise geprüft. Die Krystalle waren unlöslich in Wasser, schwerer in siedendem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Eisessig. Schwefelsäure färbte, wie bereits erwähnt, tief purpurrot,

1) Ber. von H. Haensel 1902, Juli.

mit Kali geschmolzen entstand eine blaue Masse. Aus allen diesen Ergebnissen kann mit Sicherheit gefolgert werden, dass der isolierte Körper Chrysophansäure war, der bisher in allen Rheumarten gefunden worden ist. Die Anwesenheit von Emodin, das in der chinesischen Rhabarberwurzel stets vorkommt, hat Haensel mit Sicherheit nicht nachweisen können, die Vermutung liegt aber nahe, dass dieser Körper in dem gewonnenen Rhapontikumöle ebenfalls enthalten ist.

*Bulgarisches Rosenöl.* Über die Verfälschung des Rosenöles erhielten Schimmel u. Co. von einem Lieferanten folgende Mitteilung: „Es ist unleugbar, daß das reine Rosenöl mit niedrigem Erstarrungspunkt demjenigen mit hohem Erstarrungspunkt vorgezogen wird. Da nun durch Zusatz von Geraniumöl der Erstarrungspunkt erniedrigt wird und ein solcher von +20° C. allgemein als reinem Öl eigentümlich angenommen wird, so haben die Fälscher seit etwa einem Jahre ein Mittel gefunden, dem Übelstande abzuhelfen. Sie setzen dem Rosenöl, welches mit Geraniumöl verfälscht ist, ein Gemisch von Salol und Antipyrin zu, welches die Eigenschaft hat, den Erstarrungspunkt auf die gewünschte Höhe zu bringen. Diese Fälschungsweise hat ziemlichen Umfang angenommen, da aber beide Körper leicht nachzuweisen sind, so werden die Fälscher gezwungen werden, sich bald nach einem anderen Mittel umzusehen“ [1]).

H. v. Soden und W. Rojahn [2]) teilten bereits im vergangenen Jahre mit, daß *Phenyläthylalkohol im Rosenöl* in erheblicher Menge vorkommt, und zwar der normale Phenyläthylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$. Das Ergebniß der letzten Versuche der Verff. ist folgendes: Der Phenyläthylalkohol ist quantitativ der Hauptbestandteil der Riechstoffe der Rose; seine in den Blüten aufgespeicherte Menge übertrifft die aller anderen, mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe um ein Mehrfaches. Aus den frischen Rosenblüten wird bei der Destillation etwa 2—6 mal soviel Phenyläthylalkohol als reines Rosenöl des Handels gewonnen. Bei der jetzigen Darstellungsmethode des Rosenöls geht dieser Alkohol mit der Rosenschlempe und den bei der Wasseröldestillation abfallenden Rückstandswässern hauptsächlich verloren, während ein Teil in Form von Rosenwasser etwa Verwendung findet. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde das gesamte „Rohöl“ aus den wässerigen Destillaten ausgeäthert und durch vorsichtiges Abdestillieren des Äthers isoliert.

Aus dem *Sadebaumöl* isolierte vor etwa zwei Jahren F. W. Semmler ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches einen neuen Repräsentanten dieser Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ darstellt; es war das erste streng bewiesene Pseudoterpen, welches also eine semizyklische Doppelbindung von Kohlenstoff nach dem Kern hin aufweist; auf Grund dieser eigentümlichen Eigenschaft konnten die Pseudoter-

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902, Okt.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2803.

pene von den übrigen Terpenen abgetrennt werden. Durch nähere Untersuchung des Sabinenketons, $C_9H_{14}O$, konnte Semmler neuerdings [1]) feststellen, dass dem Sabinen die Konstitution

$CH_3 \vee CH_3$
CH
·
C
$CH_2$ $CH_2$
CH $CH_2$
$C : CH_2$

zukommt.

*Safrol,* dessen spez. Gew. bisher immer zu 1,108 bei 15° angegeben wurde, zeigt in vollkommen reinem Zustande ein niedrigeres spez. Gew., nämlich, 1,1058—1,106 [2]).

*Einen neuen Bestandteil des deutschen Salbeiöls,* in welchem bisher sicher nachgewiesen waren: Pinen, Cineol, Salvon und Borneol, hat H. Seyler [3]) isoliert, nämlich einen Kohlenwasserstoff Salven $C_{10}H_{18}$. Derselbe wurde bei der Destillation grösserer Mengen von Salbeiöl aus dem bei 142—155° übergehenden Vorlaufe in kleiner Menge erhalten. Aus spanischem Salbeiöl konnte das Salven nicht isoliert werden.

Über den Nachweis der *Verfälschung von Terpentinöl mit Petroleum* (*White Spirit*) berichteten A. u. P. Andouard [4]). Fälschungen von Terpentinöl mit Petroleum sind von Zeit zu Zeit, wenn auch nicht gerade häufig, festgestellt worden. Gegenwärtig scheint diese Verfälschung wieder an der Tagesordnung zu sein. Die Verfasser haben in neun Terpentinölproben, welche sie untersuchten, sechsmal Petroleum nachweisen können. Von Amerika wird unter dem Namen „White Spirit“ eine Petroleumsorte geliefert, welche speziell für die Verfälschung von Terpentinöl geeignet ist. Dieselbe stellt eine farblose, blauviolett fluorescierende Flüssigkeit vor, welche bei 15° C. das spez. Gew. 0,807 besitzt, den polarisierten Lichtstrahl um 1° 2′ (20 mm-Rohr) nach links ablenkt. Bis 205° C. destillieren etwa 58 % über, der Rückstand ist schwach gelb gefärbt, besitzt einen empyreumatischen Geruch, doch ist der Petroleumgeruch noch deutlich wahrnehmbar; die Ablenkung beträgt nur noch —0° 2′. Ein mit „White Spirit“ verfälschtes Terpentinöl wird daher eine mehr oder wenig deutliche Fluorescenz besitzen, ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen, es wird weniger flüchtig sein und bei der Destillation einen bedeutenden Rückstand hinterlassen. Die untersuchten Proben gaben dementsprechende Resultate. Für die Prüfung wird besonders die Bestimmung und Identifizierung des Destillationsrückstandes wertvoll

1) Berichte d. d. chem. Ges. 1902, 2045; d. Pharm. Ztg. 1902, 598.
2) Ber. von Schimmel u. Co. 1902.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35. 550.
4) Journ. Pharm. et Chim. 1902, 99.

sein. Zur Bestimmung der Menge des zugesetzten Petroleums kann man die Terpene mittelst rauchender Salpetersäure zerstören, wobei das Petroleum kaum eine Veränderung erleidet. Derartig verfälschtes Terpentinöl kann bei seiner technischen Verwendung große Unannehmlichkeiten bereiten, z. B. trocknen damit hergestellte Anstriche nicht, es empfiehlt sich daher, auf diese neuerdings anscheinend in umfangreichem Maße betriebene Fälschung zu achten.

*Terpentinölverbindungen des Phosphors, des Jods und Broms.* Gibt man zu 300 g Terpentinöl 5 g in kleine Stücke geschnittenen weißen Phosphor, so erhält man, wie Hulot und Ramond[1]) berichten, bei Erwärmung auf 45° in 24 Stunden, bei Laboratoriumstemperatur in 6 Tagen ein ambrafarbenes, durchsichtiges Harz von angenehmem Geruch, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Äther, Benzin usw. lösen läßt. Seine Reaktion ist sauer. Es enthält 6,5—6,75 % Phosphor und verbindet sich unter Wärmeabgabe mit alkalischen Basen zu wasserlöslichen, mit erdigen zu unlöslichen Salzen. Trotz seines hohen Phosphorgehaltes ist dieses Harz nicht toxisch, wirkt im Übrigen aber ganz analog den üblichen Phosphorpräparaten. — Die Jodverbindung des Terpentinöls bildet sich unter Wärmeabgabe durch Zusammenbringen beider Körper. Man muß das Jod sehr vorsichtig in fraktionierten Mengen und unter beständigem Umschütteln zum Terpentinöl hinzufügen. Man erhält so ein grünlich braunes Harz von angenehmem, aromatischem Geruch und schwach saurer Reaktion. Dasselbe ist nicht kaustisch. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol, Äther, Benzin, Chloroform und fetten Ölen. Die Verff. wendeten bei ihren Versuchen ein Gemisch von Jod und Öl zu gleichen Teilen an, dem sie bisweilen, um die kaustischen Eigenschaften des überschüssigen Terpentinöls auszulöschen, eine Kleinigkeit süßen Mandelöls hinzusetzten. Auch dieses Präparat erwies sich bei Tieren völlig ungiftig, therapeutisch wirkt es ähnlich wie Jodkalium. — Die Verbindung des Broms mit dem Terpentinöl wurde nur im Laboratorium untersucht. Da sie sich ziemlich stürmisch vollzieht, so erfordert ihre Herstellung grosse Vorsicht. Sie stellt ein ambrafarbenes, nicht kaustisches Harz ohne erkennbare saure Reaktion dar.

*Über eine neue Darstellungsweise des Terpineols;* von P. Genvresse[2]). Das Verfahren besteht darin, daß man eine unter Kühlung hergestellte Mischung aus 100 g salpetriger Säure, gelöst in 100 g Wasser, 400 g 95%igem Alkohol und 400 g Pinen sich selbst überläßt. Nach 2 Monaten, während welcher Zeit man das Gemisch bisweilen umrührt, sind etwa ²/₃ des Pinens in Terpineol übergegangen. Um das gebildete Terpineol aus dem Reaktionsprodukt abzuscheiden, unterwirft man das letztere der Wasserdampfdestillation, fraktioniert das zuletzt übergehende Terpineol im Va-

1) Therap. Monatsh. 1901, 12; d. Pharm. Ztg. 1902, 15.
2) Compt. rend. 132. 637. 39.

kuum, behandelt es nach dem Verfahren von Duyk mit einer konz. Natriumsalicylatlösung und rektifiziert es schliesslich unter vermindertem Druck. Etwa 75 % des in Reaktion getretenen Pinens werden auf diese Weise als reines Terpineol abgeschieden. Bei Verwendung von Pinen ist das Terpineol linksdrehend, bei Verwendung von Australen rechtsdrehend.

*Über einige Thymianöle;* von P. Jeancard und C. Satie[1]. Die Thymianöle werden nach ihrem Phenolgehalt bewertet und sollen im allgemeinen 25 bis 30 % Phenole enthalten. Da sich im Handel häufig durchaus reine Thymianöle finden, deren Phenolgehalt zwischen 5 und 60 % schwankt, haben Verfasser die Ursache dieser Unregelmässigkeiten aufzudecken versucht und zu diesem Zweck rotes algerisches Thymianöl und Ajowanöl der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen und den Phenolgehalt und die physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen bestimmt. Sie kommen auf Grund dieser Bestimmungen zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der Dampfdestillation gehen die phenolhaltigen Anteile des Öles zuletzt über. — 2. Das spezifische Gewicht ist eine Funktion des Phenolgehaltes; es steigt pro Prozent Phenol um 0,0013 bis 0,0015. — 3. Die Löslichkeit in verdünntem Alkohol wächst mit dem Phenolgehalt. — 4. Die Oberflächenspannung und spezifische Viskosität nimmt mit dem Phenolgehalt zu. Die erste Schlußfolgerung ist für den Destillateur die wichtigste, denn sie erklärt ihm, daß er aus denselben Pflanzen mehr oder weniger phenolreiche Öle gewinnen kann, je nachdem wie die Destillation geleitet wird. Ein Phenolgehalt von 25 bis 30 % ist also nur als Mittelwert zu betrachten.

*Thymianöl aus trocknem Kraut* wurde als dunkelbraun gefärbtes Rohöl zu 0,93 % gewonnen. Nach der Rektifikation verringerte sich die Ausbeute auf 0,8 %. Von geringerer Differenz war das spezifische Gewicht; das Rohöl zeigte ein solches von 0,925, das rektifizierte, welches eine gelbe Farbe besaß, ein solches von 0,921 beiderseits bei 13° C.[2]).

*Ätherisches Weinöl,* Oleum Vitis viniferae. Bei dem Bezuge des Drusenöles ist man nach Gehe u. Co. zum grossen Teile auf die Zuverlässigkeit des Fabrikanten angewiesen, da es, abgesehen von der leicht zu ermittelnden Gegenwart unzulässiger Mengen Alkohols, an brauchbaren Unterscheidungsmethoden dieses Öles und des künstlichen Oenanthäthers fehlt. Die früher empfohlene Farbenreaction mit Schwefelsäure hat sich als ganz unzuverlässig erwiesen. Eben so wenig geben das specifische Gewicht, der Siedepunkt und die Verseifungszahl Anhaltepunkte, da sie bei echtem und künstlichem Öle auffallende Übereinstimmung zeigen. Am ehesten kann man noch aus dem Schmelzpunkte der aus dem Öle abgeschiedenen Fettsäuren Schlüsse auf die Reinheit ziehen. Das Fettsäuregemisch des echten Öles ist bei gewöhnlicher Temperatur

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25. 893—95.
2) Ber. von H. Haensel 1902.

flüssig, während das des künstlichen Cognacöles, da es hauptsächlich aus Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure besteht, fest ist. Bei einer Abkühlung auf +5° geben die aus einem Gemische von echtem Öle mit 10 % künstlichem Oenanthäther abgeschiedenen Säuren bereits starke feste Abscheidungen, während bei reinem eine kaum merkliche Trübung der Fettsäuren eintritt [1]).

*Über das Ylang-Ylangöl;* von Georges Darzens [2]). Nach den Untersuchungen von Gal und Reychler enthält das Ylang-Ylangöl Benzoësäure und Essigsäure neben Spuren höherer Fettsäuren, ferner Terpenalkohole, Linalol und Geraniol, ein Sesquiterpen, das Cadinen und endlich p-Kresolmethyläther. Veranlasst durch Mitteilungen von Schimmel u. Co., teilt Verfasser mit, daß er bei der Verseifung des Ylang-Ylangöls mit wässeriger Kalilauge bei 100° neben Methylalkohol (?), Benzoësäure und Essigsäure p-Kresol gefunden habe und schliesst daraus, dass, da sich p-Kresol durch wässerige Kalilauge in der Kälte aus dem Öl nicht ausschütteln ließ, in dem Ylang-Ylangöl das p-Kresol auch in Form einer sehr leicht verseifbaren Verbindung, wahrscheinlich als Acetyl-p-kresol, enthalten sein muss.

*Ysopoel.* Das Ysopöl aus trockenem blühenden Kraut lieferte eine Ausbeute von 72 % an sauerstoffhaltigen Bestandteilen. Diese bilden ein ätherisches Öl von blaß grüner, glänzender Farbe, Geruch und Geschmack des Ysopöles in konzentrierter Form besitzend und weil die leichten Kohlenwasserstoffe entfernt worden sind, von höherem spezifischen Gewicht als das verwendete Rohprodukt, wie sich aus den nachfolgenden Zahlen ergibt:

| | Ysopöl | Terpenfreies Ysopöl | Terpene aus Ysopöl |
|---|---|---|---|
| Spezifisches Gewicht bei 15° C . | 0,9399 | 0,9531 | 0,8633 |
| Polarisation 100 mm-Rohr 20° C. | —18,8 | —19,50 | —20,27 [3]). |

*Als Bestandteile des Ysop-Öles* fanden Genvresse und Verrier [4]) ein Cineol vom Siedepunkt 175° C., das mit Bromwasserstoff Krystalle gibt, die durch Wasser wieder gespalten werden, ferner einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkte 210° C. bei 740 mm Druck, der mit keinem bisher bekannten Alkohole identifiziert werden konnte.

*Zeylon-Zimt-Öl.* Über die chemische Zusammensetzung dieses Öles war bisher wenig bekannt. Neben Zimtaldehyd als Hauptbestandteil waren nur Eugenol und Phellandren mit Sicherheit nachgewiesen. Schimmel u. Co. haben das Öl einer eingehenden Untersuchung unterzogen und darin eine ganze Reihe interessanter Körper aufgefunden. Das Material zur Untersuchung lieferten

1) Handelsbericht v. Gehe u. Co. 1902, April.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 83—85.
3) Ber. von H. Haensel 1902. 4) Chem. Ztg. 1902, 501.

3,7 kg der leichtflüchtigen Anteile von 29 kg selbstdestilliertem Zeylon-Zimt-Öl, die zunächst in 9 rohen Fraktionen zur Verarbeitung gelangten. Die ersten beiden dieser Fraktionen wurden bis gegen 170° bei gewöhnlichem Druck, die übrigen mehrere Male im Vakuum weiter fraktioniert. Es wurden folgende Körper im Zeylon-Zimt-Öl nachgewiesen: Zimtaldehyd, Phellandren, Eugenol, Methyl-n-amylketon, Pinen, Cymol, Furfurol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Kuminaldehyd, Linalool, Caryophyllen. Mit ziemlicher Sicherheit dürfen als darin enthalten gelten: Hydrozimtaldehyd, Linalylisobutyrat [1]).

*Darstellung von künstlichem Ceylonzimtöl,* D.R.-P. No. 134789 von Schimmel u. Co. in Miltitz-Leipzig. In dem Ceylonzimtöle, dem ätherischen Öle aus der Rinde des auf Ceylon wachsenden Zimtstrauches, ist als Hauptbestandteil Zimtaldehyd nachgewiesen. Außer diesem ist nur noch das Vorhandensein von Phellandren und Eugenol bekannt geworden. Durch Zusammenmischen dieser Bestandteile gelingt es indessen nicht, ein Produkt zu erzeugen, welches den Geruch des natürlichen Ceylonzimtöles besitzt. Untersuchungen haben nun ergeben, daß ausser obigen Verbindungen noch folgende Körper im natürlichen Zimtöle vorhanden sind: normales Amylmethylketon, Nonylaldehyd, Cuminaldehyd, Caryophyllen, Linalool und dessen Isobutylester, Cymol, Benzaldehyd, Phenylpropylaldehyd, Furfurol, Pinen und Eugenolmethyläther. Es hat sich gezeigt, daß von diesen besonders normales Amylmethylketon, Nonylaldehyd, Cuminaldehyd, Caryophyllen, Linalool und dessen Isobutylester für die Bildung des Aromas des Ceylonzimtöls wichtig sind. Mischt man ausser diesen noch Cymol, Benzaldehyd, Phenylpropylaldehyd, Furfurol, Pinen und Eugenolmethyläther hinzu, so wird der Geruch dem des natürlichen Ceylonzimtöles noch ähnlicher [2]).

*Zimtöl* aus Zimtrinde von der Versuchspflanzung zu Viktoria in Kamerun untersuchte H. Haensel [3]). Das bei der Destillation erhaltene Öl war zu 75 % leichter und zu 25 % schwerer als Wasser. Die Ausbeute an Öl betrug 0,62 %. Das specifische Gewicht des leichten Öles betrug 0,9685 das des schweren 1,026. Das gewonnene Zimtöl war im übrigen von vorzüglicher Beschaffenheit, und wenn in Westafrika die Bedingungen zum erweiterten Anbau von Zimt gegeben sind, so unterliegt es keinem Zweifel, daß das erzielte Produkt, welches dem von Zeylon eingeführten durchaus ebenbürtig ist, von der Fabrikation ätherischer Öle gern aufgenommen werden wird.

*Zimtblätteröl* wurde von Schimmel u. Co. untersucht. Das zur Verarbeitung gelangende Öl hatte folgende Eigenschaften: Spez. Gew. 1,0479, optische Drehung —0° 10', Verseifungszahl 40,2. 10 kg davon wurden zur Entfernung der Hauptmenge des Eugenols mit ca. 2 %iger Natronlauge geschüttelt. Das getrocknete,

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1902. 2) Pharm. Ztg. 1902, 900.
3) Ber. v. H. Haensel 1902, Juli.

nur noch wenig Eugenol enthaltende Öl (1,4 kg) wurde sodann im Vakuum destilliert. Es ging zwischen 34 (25 mm Druck) und 110° (12 mm Druck) über. Die bis 71° unter 9 mm Druck siedenden Anteile dürften in der Hauptsache Terpene und Benzaldehyd sein. Die folgenden bis 90° siedenden Fraktionen waren linksdrehend, rochen linaloolartig und lieferten bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral. Das durch die Bisulfitverbindung gereinigte Citral destillierte bei 227—232° und gab beim Erwärmen mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin die Citryl-β-naphthocinchoninsäure vom Schmp. 198°. Hiermit ist das Vorkommen von Linalool auch im Zimtblätteröl festgestellt. Oberhalb der linaloolhaltigen Fraktionen destillierten beträchtliche Mengen Safrol. Zimtaldehyd schien das Öl nicht, oder nur in ganz verschwindender Menge zu enthalten [1]).

Die Löslichkeit des *Zimtblätteröles* in Alkohol von verschiedener Stärke wurde von H. Haensel [2]) festgestellt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

| Löslichkeit von 1 Teile Öl in: | Selbst destilliertes Öl | Selbst destilliertes und rektifiziertes Öl |
|---|---|---|
| | 90% Alkohol in jedem Verhältnis | 90% Alkohol in jedem Verhältnis |
| | 80 „ „ „ $^1/_2$ Teil | 80 „ „ „ $^3/_8$ Teilen |
| | 70 „ „ „ $1^1/_4$ Teilen | 70 „ „ „ $1^1/_4$ „ |
| | 60 „ „ „ 75 „ | 60 „ „ „ 4 „ |

| Löslichkeit von 1 Teile Öl in: | Von Zeylon importiertes Öl | Von Zeylon importiertes und rektifiziertes Öl |
|---|---|---|
| | 90% Alkohol in jedem Verhältnis | 90% Alkohol in jedem Verhältnis |
| | 80 „ „ „ $^1/_2$ Teil | 80 „ „ „ $^3/_8$ Teilen |
| | 70 „ „ „ 2 Teilen | 70 „ „ „ $1^1/_4$ „ |
| | 60 „ „ „ 4 „ | 60 „ „ „ 4 „ |

Auffallend ist hierbei die geringe Löslichkeit des selbst destillierten Öles in 60%igem Alkohol, während sonst keine Unterschiede zwischen dem selbst destillierten und dem importierten Öle festgestellt wurden. Die Polarisation des Zimtblätteröles fand Haensel im Gegensatz zu Schimmel & Co. zu + 0,31 — 1,98, während das spezifische Gewicht des rohen Öles 1,0468 mit der von Schimmel & Co. angegebenen Zahl übereinstimmt.

## *Alkaloïde.*

*Über Lokalisation und Bedeutung der Alkaloïde in den Pflanzen;* von Th. Bokorny [3]).

*Die Alkaloïd-Reagenzien;* von Edmund Springer [4]).

*Die Empfindlichkeit der Alkaloïd-Fällungsreagenzien und ihre Fällungsgrenzen;* von Edmund Springer [5]).

*Die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Alkaloïde;* von E. Springer [6]). Verf. hat vergleichende Untersuchungen angestellt

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1902, Okt.
2) Ber. v. H. Haensel 1902, Juli. 3) Pharm. Centralh. 1902, 281.
4) Apoth.-Ztg. 1902, 185. 5) Ebenda, 201. 6) Pharm. Ztg. 1902, 157.

über das Verhalten von Alkaloïden gegen eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd mit konz. Schwefelsäure, und gegen das Caro'sche Reagens (eine Lösung von überschwefelsauren Salzen in konz. Schwefelsäure). Die erzielten Resultate sind die folgenden:

| | $SO_4H_2+H_2O_2$ | Caro's Reagens |
|---|---|---|
| Aconitin . . . | gelblich | farblos |
| Veratrin . . . | orange | gelbbraun |
| Strychnin . . | farblos | farblos, heiß: rotgelb |
| Pelletierin . . | bräunlich | gelbbraun |
| Solanin . . . | gelblichrot | grünbraun |
| Cocaïn . . . . | farblos | farblos |
| Eucaïn A . . | " | " |
| " B . . | " | " |
| Chinin . . . . | " | zitronengelb |
| Cinchonin . . | " | farblos, heiß: gelb |
| Pilocarpin . . | " | farblos |
| Morphin . . . | schmutzigviolett | braun, in d. Wärme völlig verblass. |
| Codeïn . . . | farblos | braun |
| Peronin . . . | gelblich | " |
| Dionin . . . . | schmutziggelb | graubraun, heiß: rötlichgelb |
| Heroin . . . . | hellblau | grünbraun |
| Narcotin . . . | blaßgelb | rotbraun |
| Narceïn . . . | braun | " |
| Apomorphin . | purpurrot | dunkelbraun |
| Thebaïn . . . | blutrot | blutrot |
| Coniin . . . . | farblos | farblos |
| Nicotin . . . | blaßgelb | " |
| Coffeïn . . . . | farblos | " |
| Theobromin . . | " | " |
| Emetin . . . | gelblichgrün | braun |
| Berberin . . . | olivengrün | schokoladebraun |
| Atropin . . . | farblos | farblos, heiß: gelbrot |
| Brucin . . . | orangerot | orangerot |

Nach den erhaltenen Resultaten scheint doch dem Caro'schen Reagens eine energischere Oxydationsfähigkeit zuzukommen, als einer Mischung von $SO_4H_2$ und $H_2O_2$. Zur Unterscheidung der einzelnen Alkaloïde sind jedoch beide Lösungen nicht geeignet, da Brucin das einzige Alkaloïd ist, das eine intensivere und dabei charakteristische Färbung erfährt. Auch bei Anwendung von kolloidalem Platin als Sauerstoffüberträger konnte eine intensivere Färbung nicht erwirkt werden. Die rote Lösung des Brucins in Caro's Reagens schlug auf Zusatz der Platinlösung in zitronengelb um.

*Wirkung der pflanzlichen Alkaloïde auf einige Indikatoren;* von A. Astruc[1]). I. Derivate des Pyridins: Die Derivate des Piperidins (Conicin, Conhydrin, Sparteïn) sind starke Basen und reagieren in wässeriger Lösung mit Phenolphthaleïn, Methylorange und Rosolsäure. Die Pyridinabkömmlinge dagegen (Nikotin, Pilokarpin) wirken in wässeriger Lösung auf das Phenolphthaleïn nicht

1) Compt. rend. 133, 98—100.

ein. Im neutralen Medium, z. B. in Benzollösung, wiederum reagieren die sich vom Piperidin ableitenden Alkaloïde mit Helianthin und Rosolsäure, während die Pyridinderivate nur das Methylorange beeinflussen. Sparteïn insbesondere neutralisiert in wässeriger Lösung in Gegenwart von Rosolsäure oder Phenolphthaleïn 1 Mol., in Gegenwart von Helianthin 2 Mol. Salzsäure. Demnach besitzt das Sparteïn 2 verschiedene Basizitäten und keine 2 Pyridinkerne. Ferner folgt aus der Tatsache, daß das Sparteïn sich in neutralem Medium Rosolsäure gegenüber wie eine einwertige Base verhält, daß dieses Alkaloïd nicht den Pyridin-, sondern den Piperidinring enthält. — II. Derivate des Tropanins: Das Tropanin ist wie das Piperidin eine starke Base, es ist in wässeriger Lösung, ebenso wie das Atropin und Hyoscyamin einbasisch. In Benzollösung dagegen reagiert nur das Tropanin mit der Rosolsäure, während das Atropin und Hyoscyamin sich diesem Indikator gegenüber neutral verhalten. Das Ekgonin und Benzoylekgonin sind in wässeriger Lösung den 3 Indikatoren gegenüber indifferent, in Benzollösung dagegen in Gegenwart von Methylorange einwertige Basen, in Gegenwart von Phenolphthaleïn einwertige Säuren und in Gegenwart von Rosolsäure neutral. — III. Derivate des Chinolins: Das Chinin ist in wässeriger Lösung dem Phenolphthaleïn gegenüber indifferent, dagegen sättigt es in Gegenwart von Rosolsäure 1 Mol., in Gegenwart von Helianthin 2 Mol. Salzsäure. In Benzollösung ist das Chinin dem Methylorange gegenüber eine zweiwertige Base, den beiden anderen Indikatoren gegenüber neutral. Wie das Chinin verhalten sich auch das Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonamin, Chinidin u. a. — IV. Derivate des Oxazins und Isochinolins: Codeïn, Morphin und Thebaïn lassen sich in wässeriger Lösung in Gegenwart von Rosolsäure annähernd titrieren, Papaverin, Narkotin und Narceïn sind dagegen dem genannten Indikator gegenüber in wässeriger Lösung neutral. Gegenüber Helianthin reagieren alle 6 Alkaloïde in wässeriger Lösung wie einwertige Basen desgl. in Benzollösung, während in Gegenwart von Phenolphthaleïn Morphin und Narceïn im neutralen Medium 0,9 bis 1 Mol. Säure zur Neutralisation verbrauchen. — V. Alkaloïde, welche einen kondensierten Pyridinkern unbekannter Konstitution enthalten: Die zu dieser Gruppe gehörenden Alkaloïde, wie Akonitin, Veratrin, Strychnin, Brucin, sind schwache Basen und reagieren nur mit Helianthin. — VI. Derivate des Purins: Kaffeïn ist in krystallwasserhaltigem Zustande den 3 Indikatoren gegenüber neutral, in wasserfreiem Zustande reagiert es dagegen in Benzollösung mit dem Methylorange, ohne jedoch auch nur annähernd durch dieses titriert werden zu können.

*Die Titration mit Jodeosin als Indikator;* von H. Cohen[1]). Wiewohl die Titration der Alkaloïde mit Jodeosin als Indikator gute Resultate liefert, stößt der weniger Geübte dabei doch auf Schwierigkeiten. Beim Titrieren einer Strychninlösung mit $^1/_{100}$-

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. 1901, Juli.

Normal-Natronlauge wird noch vor der Grenze die unterste Flüssigkeit plötzlich rot, trotz kräftigen wiederholten Schüttelns. Daß die Grenze noch nicht erreicht war, zeigte der Umstand, daß ein folgender Tropfen die Farbe wieder verschwinden ließ. Der Grund davon ist nach Ansicht des Verf.'s folgender: Sehr nahe bei der Grenze wird die unterste Schicht sehr schwach rot. Doch behält die oberste Schicht ihre Farbe. Durch einen folgenden Tropfen wurde die wässerige Flüssigkeit jetzt stärker gefärbt, während die oberste Schicht ihre Farbe behielt; erst der folgende Tropfen Lauge bewirkte zwischen beiden Lagen eine vollständige Farbenverschiedenheit, um die Grenze feststellen zu können. Eine Erklärung hierfür sucht Verf. in dem Umstande, daß Äther etwas in Wasser löslich ist, ebenso wie Wasser in Äther. Es liegt also nahe, diese Löslichkeit durch Zusatz vom Petroleumäther zu vermindern. Durch Zufügen von einigen Tropfen Petroleumäther bei zweifelhafter Grenze entstand ein deutlicher Unterschied, die Ätherschicht wurde vollständig entfärbt. Verf. schlägt daher vor, eine Mischung von 9 ccm Äther mit 1 ccm Petroleumäther anzuwenden, womit er die besten Resultate erzielte. Bei dem Grenzstande wurde die Äther-Petroleumätherschicht allerdings nicht vollständig klar, aber die Färbung war äußerst schwach. Bei einem Vergleich des Resultats einer Alkaloïd-Titration ohne und mit Petroleumäther erscheint der Unterschied sehr gering, da es nur auf einige Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Natronlauge ankommt; gleichwohl macht der Zusatz von Petroleumäther den Farbeneintritt für das Auge schärfer.

*Eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Alkaloïden* wurde von Hatcher[1]) vorgeschlagen: Man reibt 0,1 g der Substanz mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei an und verdünnt ihn mit Wasser, bis eine gleichmäßige Mischung von ungefähr 9 ccm erhalten wird. Hierzu setzt man aus einer Bürette so viel Normal-Schwefelsäure hinzu, als zur Überführung des Alkaloïdes in das Sulfat nötig ist, und füllt dann auf 10 ccm auf. Von dieser Lösung nimmt man jedesmal 1 ccm, verdünnt mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen und gibt dann zu jeder Probe einen geringen Überschuß von Normal-Natronlauge. Aus den relativen Mengen des Niederschlages bestimmt man die Löslichkeit. Hierauf verdünnt man wieder je 1 ccm der Lösung annähernd bis zum Sättigungspunkt, und zwar einmal darüber hinaus, das andere Mal nicht ganz bis zum Sättigungspunkte, und fällt wieder mit Normal-Natronlauge aus. Man findet dann die Löslichkeit genau, wenn man das Mittel aus dem gefundenen Höchstwerte für die Entstehung eines Niederschlags und aus dem niedrigsten Werte für die Nichtentstehung eines Niederschlags nimmt. Nach dieser Methode fand Hatcher die Löslichkeit des Cinchonins = 1:23000.

*Die milchsauren Salze einiger Alkaloïde* sind noch wenig bekannt. Auf Ssergejew's Veranlassung hat deshalb G. Wulfius[2])

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 86. Amer. Journ. of Pharm. 1902, No. 3.
2) Pharm. Journ. 1902, 41, 3; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 70.

die milchsauren Verbindungen einiger Alkaloïde studiert. Viele derselben sind gut kristallinische Verbindungen, bekannt sind die Lactate des Chinins, Berberins, Narceïns, Codeïns; die des Chelidonins und Cinchonins kristallinisch zu erhalten gelang nicht. Gefunden wurde, daß das Berberinlactat leicht kristallisiert, weil es in Wasser bei 17° C. schwer löslich ist, und zwar 1:300. In 96-%igem Alkohol löst es sich bei 17° C. im Verhältnis von 1:143 auf. Der Schmelzpunkt des Berberinlactates lag bei 187—188° (unter Zersetzung). Das von Wulfius dargestellte, auch schon früher bekannte milchsaure Chinin hatte den Schmelzpunkt 100° C., wahrscheinlich war es kristallwasserhaltig.

*Über farbige Alkaloïde* machte Orlow [1]) folgende Mitteilungen: Bisher hielt man Berberin und Harmalin für farbig, während Chelerythrin und Sanguinarin farblos sind und nur gefärbte Salze geben. Nach Fischer ist das reine kristallinische Harmalin auch farblos und hat nur in dickeren Schichten die Farbe des Honigs. Verf. konnte aus dem Harmalinum purum der Fabrik Schuchardt nur schwer ein farbloses Präparat erhalten. Die Anwendung von Tierkohle war erfolglos, da beim Umkristallisieren aus Alkohol das Harmalin sandfarben erhalten wurde. Verf. führte es in das salzsaure Salz über, fällte es teilweise mit Ammoniak und filtrierte den Niederschlag ab. Das Filtrat wurde dann mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, aus heißem Wasser umkristallisiert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. In heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, wird es farblos. Es ist also nur das Berberin ein gefärbtes Alkaloïd, während Harmalin, Chelerythrin und Sanguinarin farblos sind. Die Salze des Harmalins sind zitronengelb, die des Chelerythrins eigelb und die des Sanguinarins rotgelb.

*Chinabasen. Zur Bestimmung der Chinaalkaloïde in Chinapräparaten* hat F. de Myttenaere [2]), nachdem er die gebräuchlichen Methoden der bekannteren europäischen Pharmakopöen verglichen und kritisch beleuchtet hat, schließlich das folgende Verfahren als allen übrigen überlegen in Vorschlag gebracht: Man schüttelt in einem 200 ccm-Kolben 7 g fein gepulverter Rinde mit 140 g Chloroform und 10 ccm Ammoniak (10 %) während 3 Stunden öfters gut durch, fügt dann 3 g Traganth und 20 ccm Wasser zu, schüttelt wiederum kräftig durch und läßt absetzen. Darauf werden schnell 100 g der Chloroformschicht abfiltriert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet. Derselbe wird dann mit wenig Chloroform wieder aufgenommen und diese Lösung in einem Dekantierglas mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure versetzt. Das Lösungsgefäß ist zwei Mal mit je 5 ccm Chloroform und schließlich mit so viel Äther nachzuspülen, daß die nun erhaltene Chloroform-Ätherlösung oberhalb der Salzsäure sich abscheidet. Nun wird 5 Minuten lang durchgeschüttelt, filtriert

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 67.
2) Répert. de Pharm. 1902, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1902, 446.

und die Chloroform-Ätherschicht drei Mal mit je 10 ccm Wasser ausgewaschen. Dann wird auch das Filter mit Wasser ausgewaschen und in den wässrigen Flüssigkeiten die noch vorhandene Salzsäure zurücktitriert. Multipliziert man nun die Anzahl der zur Bindung der Alkaloïde verbrauchten Kubikcentimeter Säure mit 0,0309, so erhält man die Menge der in 5 g der Rinde vorhanden gewesenen Alkaloïde, die in Prozente umzurechnen sind, wobei natürlich ein etwaiger Feuchtigkeitsgehalt der Rinde zu berücksichtigen ist. Sollen in der Tinktur oder im Extrakt die Alkaloïde bestimmt werden, so nimmt man eine 7 g Rinde entsprechende Menge in Arbeit und dampft dieselbe mit 10 g Bimsteinpulver zur Trockne ein (die Extrakte müssen natürlich vorher in verdünntem Spiritus gelöst werden). Der Rückstand wird gepulvert und während zwei Stunden mit 70 g Chloroform, 5 ccm Ammoniak (10 %) und 10 ccm Wasser öfter geschüttelt. Darauf fügt man 2 g Traganthpulver zu, schüttelt, bis die Chloroformschicht sich abscheidet, läßt 1/2 Stunde absetzen, filtriert und dampft 50 g des Filtrates zur Trockne ein. Der Rückstand wird dann weiter behandelt, wie oben angegeben.

*Über eine neue Reaktion des Chinins uud Chinidins;* von Eduard Hirschsohn[1]). Versetzt man 10 ccm einer neutralen Chinin- oder Chinidinlösung (Sulfat oder Chlorhydrat) mit 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (etwa 2 %ige Lösung) und 1 Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) und erhitzt zum Kochen, so entsteht — je nach dem Gehalte der Lösung an Alkaloïd — eine mehr oder weniger intensive himbeerrote Färbung, die sich bald durch Blauviolett in Blau ändert, um nach einiger Zeit in Grün überzugehen. Andere Alkaloïde, Glykoside, Bitterstoffe etc. zeigen diese Reaktion nicht. Von der vom Verf. angegebenen Aloëreaktion unterscheidet sich die Chininreaktion dadurch, daß hier die himbeerrote Farbe durch Blauviolett und Blau in Grün übergeht. Säuren sowie Alkohol stören die Reaktion.

Die *Prüfung des Chinins auf Nebenalkaloïde* nach der Kerner-Wellerschen Methode besitzt nach A. Altan[2]) einige Mängel, welche auf einen verschiedenen Kristallwassergehalt des Chinins zurückzuführen sind. Deshalb ist vor der Ausführung der Untersuchung stets die Bestimmung des Wassergehaltes auszuführen. Hat die Chininprobe einen normalen Kristallwassergehalt, das ist ungefähr 15 %, so lasse man ein mehr als 2 g betragendes Quantum in einem Trockenschranke bei 40—50° 2 Stunden trocknen (verwittern) und wäge hiervon dann 2 g ab, mit denen man zu den weiteren Operationen schreitet. Ist jedoch das Chininsulfat schon mehr oder weniger verwittert, was durch die vorherige Wasserbestimmung genau ermittelt wurde, so überlasse man es bei 40—50° wie oben so lange, bis nur noch 4,6 bis höchstens 5,0 % Wasser zurückgeblieben sind, und verfahre dann wie oben weiter. Das spezifische Gewicht des zur Titration benutzten Ammoniaks soll genau mittelst des Pyknometers oder der Westphalschen Wage

1) Pharm. Zentralh. 1902, 367. 2) Pharm. Post 1902, 201.

bei 15° C. geprüft werden. Wenn die Temperatur des Filtrates wie auch des Ammoniaks während und nach Beendigung der Probe mehr als 15° beträgt, so sind für je 1° über 15° als Korrektur 0,5 ccm von den verbrauchten Kubikcentimetern Ammoniak in Abzug zu bringen. Es würde sich ferner empfehlen, den Maximalammoniakverbrauch auf 4,5 ccm festzusetzen, um die durch die Absorptionsfähigkeit des Filtrierpapiers mitunter bedingten Fehler auszugleichen.

*Stoffwechselprodukte des Chinins;* von Adolf Merkel[1]). Zahlreiche Autoren haben bereits nach den Stoffwechselprodukten des Chinins geforscht, ohne die Frage zu lösen. Die Entscheidung derselben ist jedoch nicht ohne praktisches Interesse, weil es bei der Anwendung des Mittels sehr darauf ankommt, ob es im Organismus rasch zersetzt und dadurch in dem Maße unwirksam wird, als die Resorption erfolgt, oder ob es unverändert bleibt und die ganze resorbierte Menge ihre Wirkung entfalten kann. Auch die vorliegende Arbeit vermag keine erschöpfende Beantwortung dieser Frage zu geben, sondern bietet nur einen Beitrag dazu. Nach des Verf. Untersuchungen wird das Chinin bis auf 12—14 % im Organismus des Hundes vollständig zerstört. Diese Zerstörung ist zu Anfang der Chininfütterung nicht geringer, als später nach vier Wochen dauernder Einverleibung des Alkaloïds. Der unzerstört gebliebene Rest von 12—14 % tritt im Harn in Form eines basischen Umwandlungsproduktes des Chinins auf, das aus letzterem in der Weise entstanden zu sein scheint, daß gleichzeitig eine Alkylierung und eine Oxydation des Chininmoleküls ohne Sauerstoffeintritt stattgefunden hat. In praktischer Hinsicht ergibt sich aus dieser umfassenden Zerstörung des Chinins im Organismus als Regel für die Anwendung desselben, daß immer möglichst maximale Dosen gegeben werden sollen.

*Neutrales Chininhydrobromid.* Die Angaben der verschiedenen Pharmakopöen über Zusammensetzung und Eigenschaften des neutralen Chininhydrobromids gehen auseinander. Eine mit Rücksicht hierauf von O. Hesse[2]) ausgeführte Untersuchung des Salzes ergab Folgendes: Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{24}O_2N_2 . HBr + H_2O$. Das Salz ist etwas hygroskopisch, wird aber durch Erwärmen auf 50 bis 55° von dem ihm mechanisch anhaftenden Wasser befreit, während das Kristallwasser erst bei 100° entweicht. Es löst sich in etwa 55 T. Wasser von 15° und in 1 T. siedendem Wasser; es ist ferner löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

*Darstellung leichtlöslicher koffeïn- und chininhaltiger Präparate.* Versuche haben ergeben, daß nicht nur Chininchlorhydrat mit dem Koffeïn leicht lösliche Verbindungen eingeht, sondern auch das brom- und jodwasserstoffsaure Chinin. Die Chininsalze der sauerstoffhaltigen Säuren besitzen diese Eigenschaft jedoch nicht; viel-

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1902, XLVII, 165.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 42, 621.

mehr werden bei Zusatz sauerstoffhaltiger Säuren die leichtlöslichen Chinin-Koffeïn-Halogenwasserstoffverbindungen wieder zersetzt. Beispielsweise werden 66 Gewichtsteile Chininbromhydrat und 34 Gewichtsteile Koffeïn mit einander verrieben und die Mischung in einen Glaskolben gebracht. Das Gefäß mit Inhalt wird unter Umrühren oder Schütteln solange vorsichtig erhitzt, bis die Masse bei etwa 125° geschmolzen und dünnflüssig geworden ist. Man gießt die flüssige Masse aus und läßt sie erkalten. Nach dem Erkalten wird die Masse pulverisiert. D. R.-P. 133986. Schröder & Krämer, Hamburg.

*Ein neues Chininpräparat zur subcutanen und intravenösen Injektion* empfiehlt Gaglio [1]). Es ist eine Verbindung von Chininchlorhydrat mit Urethan, ist sehr löslich in Wasser, von neutraler Reaktion und ohne Reizwirkung. Zur Darstellung löst man 3 g salzsaures Chinin und 1,5 g Urethan in 3 g destilliertem Wasser in der Wärme. Der neue Körper enthält 2 Mol. Urethan auf 1 Mol. Chinin. Eine analoge Verbindung, die sich ebensogut zu subcutanen Injektionen eignet, erhält man aus Urethan und bromwasserstoffsaurem Chinin. Chininsulfat ist nicht verwendbar, da Urethan es nicht löst. Die in der Verbindung enthaltene Urethanmenge übt keine allgemeine Wirkung aus. Das Präparat hat in der Klinik gute Resultate ergeben.

*Acetylchinin.* Versuche haben ergeben, daß man ein nur schwach bitter schmeckendes und deshalb therapeutisch wertvolles reines Acetylchinin erhält, wenn man entweder bei der Darstellung desselben Wasser und Alkohol ganz vermeidet, oder wenn man das Rohprodukt aus wasser- und alkoholfreien Lösungsmitteln, z. B. reinem Äther oder Kohlenwasserstoffen umkristallisiert; denn Wasser und Alkohol wirken verseifend auf Acetylchinin. Man erhält so reines Acetylchinin in farblosen Kristallen vom Schmp. 116—117°. Dasselbe ist, auf die Zunge gebracht, zunächst geschmacklos, nach einigen Augenblicken tritt infolge minimaler Spaltung ein schwach bitterer Geschmack auf. D. R.-P. 134370. Chem. Fabr. von Heyden, A.-G., Radebeul.

Der *neutrale Kohlensäureester des Chinins* $CO\,OC_{20}H_{23}N_2O$ wird von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. [2]) unter dem Namen *Aristochin* in den Handel gebracht. Das Präparat soll als Ersatz des Chinins dienen, vor welchem es sich durch das Fehlen unangenehmer Nebenwirkung auszeichnet.

*Darstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloïde.* D. R.-P. No. 128116 von Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M. Gemäß Patent 117095 läßt man zur Herstellung von Phenolestern der Chininkohlensäure Phenolkarbonate auf die Chinaalkaloïde einwirken. Es wurde nun gefunden, daß die Chinaalkaloïde auch mit den Alphylestern beliebiger anderer organischer Säuren reagieren, indem sich dabei unter Austritt des Phenols die Chinaalkaloïdester der betreffenden Säuren

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 33. 2) Pharm. Ztg. 1902, 857.

oder Acidylalkaloïde bilden. Die Chinaalkaloïde werden mit dem Phenylester oder einem anderen Alphylester der entsprechenden Säure, deren Acidylderivat man herzustellen wünscht, direkt oder in einem passenden Lösungsmittel gelöst, erhitzt[1]).

*Darstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloïde.* D. R.-P. No. 129452 von Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M. Gemäß Patent 128116 stellt man Acidylderivate der Chinaalkaloïde dadurch her, daß man auf die Chinaalkaloïde die Alphylester organischer Säuren mit Ausnahme der Phenolkarbonate einwirken läßt. Es ist nun auch möglich, statt der reinen Alkaloïde deren Salze, welche leichter zugänglich sind, zu verwenden. Zu diesem Behufe verfährt man beispielsweise derart, daß man 36,05 kg wasserfreies oder 39,65 kg wasserhaltiges Chininmonochlorhydrat mit 21,4 kg oder einen Überschuß von Salol mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol zerrieben und die Base der benzolischen Lösung durch eine verdünnte Säure entzogen. Durch Zusatz eines Alkalis wird das Salicylchinin aus der sauren Lösung gefällt und kann durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden[2]).

*Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloïde.* Die Darstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloïde erfolgt durch Einwirkung von Phenolestern organischer Säuren auf die Chinaalkaloïde oder deren Salze. Bei dieser Reaktion wird freies Phenol abgespalten, das in der Reaktionsmasse enthalten ist. Nach vorliegendem Verfahren wird dem Reaktionsprodukte vor dem Aufnehmen in Säure das bei der Reaktion entstandene Phenol durch Behandlung mit verdünnten Alkalien entzogen. Um z. B. Anisylchinin darzustellen, werden 32,4 kg Chinin und 22,8 kg oder ein Überschuß von Anissäurephenolester einige Stunden auf 120—130° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird noch warm in 80 kg Benzol gelöst und diese Lösung so oft mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis in letztere kein Phenol mehr übergeht. Sodann schüttelt man die Benzollösung mit verdünnter Salzsäure aus, setzt das Anisylchinin durch Alkali in Freiheit und nimmt es mit Äther auf. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung kristallisiert es in feinen weißen Nadeln, die bei 87—88° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. D. R.-P. 131723. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

*Salicylsäureäther des Chinins, Cinchonins, Cinchonidins* oder anderer Cinchonabasen, welche sich für Fieberbehandlung eignen, werden dargestellt durch Erhitzen der Alphyläther der Salicylsäure (Salole) mit den Alkaloïden, indem das entstandene Phenol abdestilliert wird. Es hinterbleibt eine Masse, welche das salicylsaure Alkaloïd enthält. Dieselbe wird in Chloroform gelöst, durch Essigsäure vom Chinin etc. befreit und in das Sulfat umgesetzt. Die freie Base wird durch Natriumcarbonat abgeschieden und mit Äther

1) Pharm. Ztg. 1902. 2) Pharm. Ztg. 1902, 181.

ausgeschüttelt, aus welchem sie in weißen Nadeln erhalten wird [1]). Engl. Pat. No. 8165 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

*Darstellung von Dichinaalkaloïdkohlensäureestern.* D. R.-P. No. 134307 von Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. Läßt man auf 2 Mol. Alkaloïd 1 Mol. Phenolkarbonat einwirken und arbeitet zugleich bei höheren Temperaturen, aber unter 150°, so tritt bei Verwendung von Chinin gemäß folgender Gleichung: $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) + CO(OC_6H_5)_2 = CO(C_{20}H_{23}N_2O_2)_2 + 2C_6H_5OH$ die Bildung des Dichininkarbonats in glatter Weise ein, ohne daß sich dabei die gemäß Patent No. 117095 aus den gleichen Ausgangsmaterialien erhältlichen gemischten Karbonate bilden. Bei anderen Chinaalkaloïden, z. B. Cinchonidin, verläuft die Reaktion ganz analog [2]).

J. Hlavnicka [3]) berichtete über *Allocinchonin*, welches zuerst von Lippmann und Fleissner unter den Basen aufgefunden worden ist, die bei der Wiederabspaltung von Jodwasserstoff aus dem Hydrojodcinchonin entstehen. Die aus Alkohol umkrystallisierte reine Base schmilzt bei 219°. Allocinchonindijodhydrat $(C_{19}H_{22}N_2O)(HJ)_2$ fällt aus überschüssige Säure haltenden Lösungen durch Jodkalium als gelber Niederschlag, umkristallisiert lichtgelbe derbe Prismen bildend. Allocinchonindisulfat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$ kristallisiert aus verdünntem Weingeist in feinen weißen Nadeln mit 3 Mol. Kristallwasser. Phenylhydrazin reagiert auf Allocinchonin nicht. Durch die Einwirkung von Phenylisocyanat wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_2O.CO.NH.C_6H_5$ erhalten, das Allocinchon reagierte demnach wie eine Hydroxylverbindung. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet der erhaltene Körper vierkantige, farblose Prismen, die bei 191,5—192° schmelzen.

*Anlagerung von schwefliger Säure an Conchinin.* Wie W. Koenigs und H. Schönewald [4]) beobachteten, bilden sich bei mehrwöchentlichem Stehen von Conchinin in wässeriger, gesättigter schwefliger Säure größere Mengen einer einbasischen Sulfosäure $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$, welche mit 4 Mol. $H_2O$ kristallisiert. Sie entsteht aus dem Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ durch Addition von 1 Mol. $H_2SO_3$ und 1 Mol. $SO_2$. Die Sulfosäure ist in Wasser, selbst in der Hitze, und in den meisten organischen, indifferenten organischen Lösungsmitteln, sowie in Eisessig schwer löslich. In Alkalien löst sie sich leicht auf und zersetzt in der Wärme auch sehr leicht Karbonate. Von verdünnten Mineralsäuren wird die Sulfosäure beim Erwärmen leicht aufgenommen. Die verdünnte schwefelsauere Lösung fluoresziert blau und gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die für Chinin und Conchinin charakteristische smaragdgrüne Färbung. Das salzsauere Salz $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7.HCl$ ist rein weiß, das bromwasserstoffsauere Salz bildet weiße, flimmernde Nädelchen. Das Ammoniumsalz der Sulfosäure $C_{20}H_{25}N_2S_2O_7.NH_4$ bleibt beim

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 688. 2) Ebenda, 878. 3) Monatsschr. f. Chem. 1901, 22, 191. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 2980.

Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator als hygroskopischer Lack zurück. Das Silbersalz $C_{20}H_{25}N_2S_2O_7$ . Ag bildet schwach gelbliche amorphe Flocken.

*Wirkung des Broms auf das Cinchonidin. Über zwei isomere Dibromcinchonidine;* von J. Galimard[1]). Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,5 liefert je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte. Verf. erhielt indessen bei Verwendung von rauchender HBr von 63° Bé. nur das Monohydrobromcinchonidin $C_{19}H_{23}BrN_2O$, ein fast weißes, in Wasser und Äther unlösliches, in siedendem Alkohol leicht lösliches Pulver. — Bei der Einwirkung von Br in Gegenwart von verdünnter HBr entsteht zunächst das Bromhydrat einer zweifach bromierten Base, deren Bromatome verschiedene Stabilität zeigen. Das eine Bromatom ist in der gewöhnlichen Weise in das Mol. des Cinchonidins eingetreten, das andere dagegen scheint das H-Atom der OH-Gruppe ersetzt zu haben. Unter gewissen Bedingungen verliert die Base bald ein Atom Brom als HBr, bald tritt das Halogen in den Kern und es entsteht ein normales Dibromsubstitutionsprodukt des Cinchonidins. Wegen der Analogie mit den Benediktschen Bromverbindungen nannte Verf. die unbeständige Modifikation Monobromcinchonidinbrom oder α-Dibromcinchonidin, die beständige β-Dibromcinchonidin. Zur Darstellung des Monobromcinchonidinbroms (α-Dibromcinchonidins) $C_{19}H_{20}BrN_2OBr$ löst man 50 g Cinchonidinsulfat in 300 g eines Gemisches aus gleichen Teilen HBr (D. 1,5) und Wasser auf dem Wasserbade und setzt langsam $^4/_5$ einer Lösung aus 25 g Brom und 75 g Bromwasserstoffsäure zu. Der nach jedem Zusatz entstehende Niederschlag löst sich jetzt nicht wieder auf; man kühlt ab und erhält eine gelbe Kristallmasse des Bromhydrats und beim Neutralisieren der Mutterlauge die entsprechende freie Base, ein schwach gelb bis rot gefärbtes Pulver, das in Wasser und Äther unlöslich, in kaltem Alkohol kaum löslich ist, sich vor seinem Schmelzpunkt 180° bereits zersetzt und beim Erhitzen mit siedendem Alkohol ein Atom Brom als HBr verliert. Siedendes Wasser entzieht der Verbindung, ebenso wie die Karbonate, Brom. Aus der stark mit $HNO_3$ angesäuerten, wässerigen Lösung fällt $AgNO_3$ die Hälfte des Brom als AgBr. Unter dem Einfluß einer starken Säure, z. B. $HNO_3$, geht das α-Dibromcinchonidin mit der Zeit in das β-Dibromcinchonidin über. — Die oben erwähnte Kristallmasse des Bromhydrats des α-Dibromcinchonidins $C_{19}H_{20}BrN_2OBr$ . 2 HBr kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die unter Zersetzung bei 205—206° schmelzen. Durch längere Einwirkung von siedendem Alkohol geht dieses Bromhydrat in bromreichere Verbindungen über, u. a. in das gemischte Bromhydrat des Di- und Trimbromcinchonidins $C_{19}H_{19}Br_2N_2OH$ . HBr . $C_{19}H_{18}Br_3N_2OH$, welches bei der Behandlung mit $CaCO_3$ β-Dibromcinchonidin liefert. Das β-Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ entsteht, wie bereits erwähnt, durch Umlagerung der α-Verbindung.

1) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 25, 84. 88.

Man gewinnt es am besten durch Fällen der wässerigen Lösung des α-Dibromcinchonidinbromhydrats mit 20 %iger Natronlauge und Umkristallisieren des Niederschlags aus Alkohol. Farblose, linksdrehende Kristalle, die sich, ohne zu schmelzen, bei 200° zersetzen. Siedendes Wasser ist ohne Wirkung auf die β-Verbindung und $AgNO_3$ fällt kein AgBr, dagegen wird das gesamte Br leicht durch 8 %ige alkoholische Kalilauge und durch $Ag_2O$ herausgenommen.

*Perbromide von Chinaalkaloïden.* Wie A. Christensen[1]) festgestellt hat, bilden die 3 Chinaalkaloïde: Chinin, Cinchonin und Cinchonidin, in Bromwasserstoff und Eisessigsäure aufgelöst, bei der Behandlung mit Brom-Bromkaliumlösung gelbe oder gelblich rote kristallinische Superbromide von der allgemeinen Formel: Alkaloiddibromid. 2HBr. $Br_2$. So z. B. Chinindibromidbromhydratperbromid $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 . 2HBr . Br_2$, ein großkristallinisches, schweres, orangerotes Pulver.

*Cocabasen. Über den Vorgang bei der Spaltung des Cocaïnhydrochlorids in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff* macht Horst[2]) folgende Mitteilungen: Cocaïn wird bekanntlich durch Mineralsäuren in Ekgonin, Methylalkohol und Benzoësäure gespalten, wobei sich ein Geruch nach Benzoësäuremethylester bemerkbar macht, der auch beim Erhitzen des Cocaïns mit alkoholischer Kalilauge auftritt. Die Bildung dieses Esters wird gewöhnlich als sekundäre Reaktion aufgefaßt. Dabei könnte nun der Ester entweder in statu nascendi aus den Methoxyl- und Benzoylgruppen entstehen, oder er bildet sich erst in einer zweiten Phase aus der Benzoësäure und dem Methylalkohol. Diese Frage wollte Verf. auf folgende Weise entscheiden. Wenn man durch ein Gemisch von Benzoësäure, Äthyl- und Methylalkohol gasförmigen Chlorwasserstoff leitet, die Mischung mit Wasser verdünnt und den ausgeschiedenen Ester mit geglühtem Natriumsulfat entwässert, so erhält man den Ester desjenigen Alkohols, der in größter Menge vorhanden war. Wenn man daher eine alkoholische Cocaïnlösung mit Chlorwasserstoff zerlegt, so muß sich, wenn freie Benzoësäure und Methylalkohol entsteht, schließlich der Äthylester bilden, wenn aber der Methylester in statu nascendi entsteht, würde er bis zum Schlusse des Versuches als solcher vorhanden bleiben. Verf. fand bei seinen Versuchen nur den Äthylester. Da nun aber die Bedingungen für die Bildung des Methylesters bei diesen Versuchen viel günstiger waren, als sie es beim Erhitzen des Cocaïns mit alkoholischer Lauge und wässeriger Chlorwasserstofflösung sind, so folgert Verf. daraus, daß die Entstehung des Esters bei jenen Fällen nicht als eine einfache sekundäre Reaktion der freien Benzoësäure und des Methylalkohols aufzufassen ist, sondern, daß dabei wahrscheinlich noch andere Produkte als Benzoësäure auftreten, welche mit Methylverbindungen Benzoësäuremethylester geben können.

---

1) Journ. prakt. Chem. 1901, 63, 313. 2) Chem.-Ztg. 1902, 27.

*Zur Unterscheidung von Cocaïn, Eucaïn α und Eucaïn β* empfiehlt Pearsen[1]) folgende Reaktionen:

| Reagentien: | Cocaïn | Eucaïn α | Eucaïn β |
|---|---|---|---|
| Kaliumjodid: | Seidenartiger, weißer Niederschlag. | — | — |
| Ammoniak: | Niederschlag; derselbe löst sich erst bei sehr großem Überschuß von Ammoniak. | Niederschlag, löslich im Überschuß des Fällungsmittels. | Niederschlag, löslich im Überschuß des Fällungsmittels. |
| Kalomel und Wasser: | langsam entsteht Graufärbung. | — | plötzlich entsteht grauschwarze Färbung. |
| Kaliumpermanganat: | entfärbt plötzlich. | entfärbt sofort. | die Färbung hält ziemlich lange an. |
| Betreffs der Löslichkeit zeigen sich folgende Unterschiede: | In Wasser und Alkohol zu gleichen Gewichtsteilen löslich. | In Wasser und Alkohol in gleichen Gewichtsteilen unlöslich. | In Wasser und Alkohol zu gleichen Gewichtsteilen löslich. |

*Über die Haltbarkeit des salzsauren Tropacocaïns.* Nach Angabe von E. Merck[2]) halten sich neutrale wässerige salzsaure Tropacocaïnlösungen anscheinend beliebig lange Zeit ohne irgend welche weiteren Vorkehrungen, wie vorherige Sterilisation. Ebenso haltbar erweisen sich die Lösungen beim Erhitzen, selbst wenn man dieselben längere Zeit am Rückflußkühler im stärksten Sieden erhält. Man kann daher dieselben unbedenklich längere Zeit zur Sterilisierung kochen. Salzsaures Cocaïn ist dagegen beim Kochen viel weniger widerstandsfähig, da eine Zersetzung desselben hierbei leicht eintritt.

*Zur Kenntnis des Ekgonins.* Nach O. Hesse[3]) addiert Ekgonin sehr leicht Jodmethyl, wenn man keine zu hohe Temperatur anwendet. Wird es mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht, so vollzieht sich die Reaktion meist schon binnen 2 Stunden. Beim Eindunsten scheidet sich das Ekgoninmethyljodid als fast farblose Masse aus und wird durch Umkrystallisieren in farblosen Prismen der Formel $C_9H_{15}NO_3 . CH_3 + H_2O$ erhalten. Das analog zusammengesetzte Chlorid wird durch Digestion des Jodids in wässeriger Lösung mit Chlorsilber erhalten und scheidet sich in großen farblosen Tafeln ab. Durch Behandlung der wässerigen Lösung des Chlorids oder Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man das Hydroxyd $C_9H_{15}NO_3 . CH_3 . OH + H_2O$, welches in Wasser leicht löslich ist. Auch mit Jodäthyl verbindet sich das Ekgonin, wenn auch anscheinend schwerer als mit Jodmethyl.

1) Journ. of the amer. chem. Soc. 1901, 885.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 86.
3) Journ. prakt. Pharm. 1902, 65. 91.

Einen Beitrag *zur Kenntnis der Ekgoninsäure* veröffentlichten Willstädter und Bode[1]). Die Ekgoninsäure ist von Liebermann als Nebenprodukt der Oxydation von Tropin und Ekgonin mit Chromsäure aufgefunden worden. Verff. haben den Methylester der Säure untersucht und gefunden, daß er kein Nitrosamin liefert und nicht benzoyliert werden kann. Die Ekgoninsäure jeglicher Herkunft enthält die Gruppe $NCH_3$, also tertiären Stickstoff. Sie halten die Ekgoninsäure für N-Methylpyrrolidin-$\alpha$-Essigsäure und lassen sie aus Tropin und Ekgonin nach folgendem Schema entstehen:

$$\begin{array}{llll} CH_2.CH\text{—}CH_2 & & CH_2\,CO & \\ |\quad \dot{N}.CH_3CH.OH & \rightarrow & |\quad \dot{N}.CH_3 & \\ CH_2.\dot{C}H\text{—}CH_2 & & CH_2\,\dot{C}H.CH_2.COOH & \end{array}$$

Die Ekgoninsäure erscheint als Homologes der Pyrrolidonkarbonsäure.

*Opiumbasen. Reaktionen der Ipecacuanha- und Opium-Alkaloïde.* Einige Ähnlichkeiten, welche die Ipecacuanhaalkaloïde in ihren Farbenreaktionen mit den Opiumalkaloïden zeigen, veranlaßten H. Allen und E. Scott-Smith[2]), direkte Vergleiche zwischen beiden Gruppen anzustellen. Dabei kamen sowohl die reinen Alkaloïde zur Verwendung, als auch die sogen. Gesamtalkaloïde, wie sie bei der Extraktion galenischer Präparate zunächst gewonnen werden und in der Praxis ja auch meist in Frage kommen. Es zeigte sich nun, daß die Alkaloïde eines Ipecacuanhaextraktes jederzeit mit Eisenchlorid eine blaue, später ins Grüne gehende Reaktion geben, während die Opiumalkaloïde von Anfang an sich blaugrün färben. Fröhde's Reagens gab mit den Ipecacuanhaalkaloïden purpur-bläuliche bis violette Färbungen, ganz ähnlich der bekannten Reaktion der Opiumalkaloïde, nur nicht so rein, wie sie Morphin liefert. Jodsäure und Stärke gab manchmal (nicht immer!) mit den Ipecacuanhaalkaloïden dieselbe Blaufärbung wie mit den Opiumalkaloïden; ebenso reduzieren beide Alkaloïdgruppen in gleicher Weise eine Mischung von Eisenchlorid und Ferricyankalium unter Blaufärbung. Bedient man sich zu derartigen Vergleichen nicht des Gesamtalkaloïdrückstandes, sondern der einzelnen reinen Ipecacuanhaalkaloïde, so zeigen sich verschiedene Abweichungen und die Reaktionen treten zum Teil nicht so scharf in die Erscheinung. Psychotrin scheint vornehmlich die blaue Reaktion mit Eisenchlorid und Jodsäure zu veranlassen. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß diese Reaktion durch ein neues Ipecacuanhaalkaloïd hervorgerufen wird. Behandelt man nämlich das Ipecacuanhaextrakt mit Bleiacetat und zersetzt den Bleiniederschlag in üblicher Weise, so läßt sich aus sauren Lösungen mit Amylalkohol ein Körper gewinnen, der sofort Jodsäure und eine Mischung aus Eisenchlorid und Ferricyankalium reduziert. Macht man weiter die saure, mit Amylalkohol bereits behandelte Lösung

---

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 87.
2) Chem. and Drugg. 1902, No. 1190; d. Pharm. Ztg. 1902, 988.

mit Natriumbikarbonat alkalisch und behandelt nun nochmals mit Amylalkohol, so erhält man einen Rückstand, der sich mit Eisenchlorid blaugrün färbt, mit Fröhde's Reagens schmutzig purpurrot und blau mit Eisenchlorid und Ferricyankalium. Die Verff. glauben auf Grund dieser Beobachtungen, die Gegenwart eines bisher unbekannten, alkaloïdartigen Körpers in der Ipecacuanhawurzel annehmen zu dürfen. Eine sichere Unterscheidung der Ipecacuanhaalkaloïde von denen des Opiums läßt sich mit Hilfe von Fröhde's Reagens und Salzsäure bewirken. Emetin gibt mit Fröhde's Reagens eine schmutzig grüne Färbung, die nach Zufügung von Salzsäure grasgrün wird. Cephaëlin färbt sich purpurrot, nach Zufügung von Salzsäure aber sofort preußisch-blau. Psychotrin gibt mit Fröhde's Reagens eine matt purpurne Färbung, die durch Salzsäure mattgrün wird. Die Gesamtheit der Ipecacuanhaalkaloïde endlich färbt sich mit Fröhde's Raagens purpur-bläulich bis violett und nach Zusatz von Salzsäure (analog dem Cephaëlin) ausgesprochen blau. Die Opiumalkaloïde dagegen geben mit Fröhde's Reagens die charakteristische Purpurfärbung, die durch Salzsäure aber verschwindet.

*Vergleichende Reaktionstabelle für Dionin, Heroin und Peronin;* von J. Mindes[1]).

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Schryver und Lees[2]) brachten weitere *Untersuchungen über Morphin.* Vor einiger Zeit konnten dieselben bereits aus dem Zersetzungsprodukte des Bromomorphids $C_{17}H_{18}O_2NBr$ mit Wasser eine neue Base isolieren, das mit Morphin isomere Isomorphin. Sie haben nunmehr aus dem Reaktionsprodukte noch eine neue Base, das $\beta$-Isomorphin $C_{17}H_{19}O_3N$, isoliert, welche sich nur in verhältnismäßig kleiner Menge bildet. Das $\beta$-Isomorphin kristallisiert aus Alkohol in kristallalkoholhaltigen Doppelpyramiden der Formel $2\,C_{17}H_{19}O_3N \cdot C_2H_6O$, welche nach dem Trocknen bei 182° schmelzen.

*Die Oxydation des Morphins durch den Saft von Russula delica* hat Bougault[3]) studiert. Eine Lösung aus 2 g salzsaurem Morphin, 50 ccm Wasser und 100 ccm Russulasaft wird an der Luft in 24 Stunden trübe und es beginnen mikroskopische kleine Kristalle zu fallen. Nach 3—4 Tagen ist die Abscheidung beendet und die Flüssigkeit wieder klar. Die Kristalle bestehen aus salzsaurem Oxymorphin, aus dem die Base durch Auflösen in heißem Wasser und Fällen mit Natriumbikarbonat abgeschieden werden kann. Das Drehungsvermögen des Oxymorphins ändert sich mit der Alkalität der Lösung. Es läßt sich von dem Morphin mittelst der Sulfate trennen, da Oxymorphinsulfat in Wasser sehr schwer löslich ist (1:500).

*Formaldehydschwefelsäure als Reagens auf Morphin.* Nachdem die von R. Kobert seiner Zeit als Reagens auf Morphin,

1) Pharm. Post 1902, 662.
2) Chem.-Ztg. 1901, 352. 3) Ebenda, 1902, 585.

| | | Dionin | Heroin | Peronin |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,05 + 10 Tropfen Reagens (gleiche Teile konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure) | dunkelgelbe Lösung | grünlich-gelbe Lösung | Orangefarbe, Lösung trübt sich, Trübung i. Wasser unlöslich, löslich in Alkohol |
| | „ nach dem Erwärmen | kanariengelb, unter Abscheidng. eines flockigen Niederschlages | grünlichgelb | zitronengelb |
| | + 5 ccm $H_2O$ und erwärmt nach Entweichen der Dämpfe | Niederschlag gelöst, Lösung lichtgelb | strohgelb, klar | opalisierend, nach Erwärmen klar; Geruch nach Bittermandelöl |
| 2. | 0,05 + 10 Tropfen Reagens + 5 ccm $H_2O$ + 2 Tropfen $FeCl_3$ | keine Reaktion | keine Reaktion | keine Reaktion |
| | „ nach dem Erwärmen | „ | „ | „ |
| 3. | 0,05 + 10 Tropfen Reagens + ein Kristall Chloralhydrat | lichtgelb | grünlichgelb | orange |
| | „ + 5 g $H_2O$ u. erwärmt | „ | lichtgelb | orange opalisierend |
| 4. | 0,05 + 5 $H_2O$ + 10 Tropfen Reagens | wasserklar | wie Dionin | wie Dionin |
| | „ + 0,05 Antipyrin | „ | | |
| | „ + 5 Tropfen $FeCl_3$ | rotbraun | | |
| 5. | 0,05 + 10 Tropfen Reagens + 5 Tropfen Formalinlösung | Entfärbung unter heftigem Aufbrausen u. Wärmeentwickelung | Entfärbung ohne Aufbrausen und ohne Wärmeentwickelung | Entfärbung; nach einer Minute plötzlich heftiges Aufbrausen und Wärmeentwickelung |
| | „ + Ammoniak im Überschuß | blutrot, Trübung, die bei kräftigem Schütteln schwindet | dunkelgelb, ohne Trübung, Aufbrausen | schmutziggelb, flockiger Niederschlag, nach Erwärmen braun, Geruch nach Bittermandelöl u. Ammoniak |

Codeïn und eine Reihe anderer Körper erprobte Formaldehydschwefelsäure im Laufe des vergangenen Jahres von Seiten verschiedener Fachgenossen zum Nachweis oder der Unterscheidung der verschiedensten Stoffe empfohlen worden ist, lag die Frage nahe, ob jene Kobert'sche Reaktion auf Morphin nunmehr auch wirklich noch als Charakteristikum für das Alkaloïd zu betrachten sei. R.

A. Hatcher[1]) hat sich bemüht, diese Frage zu beantworten. Er prüfte das Verhalten der Formaldehydschwefelsäure zu alkalischer Phenol- und Morphinlösung, ferner zu Natriumsalicylat und Salicylsäure und fand, daß die erhaltene Morphinreaktion sehr gut noch von den anderen Farbenreaktionen zu unterscheiden war. Allerdings erscheint es notwendig, daß man sich mit sämtlichen Färbungen vertraut macht, welche die Formaldehydschwefelsäure hervorrufen kann, da manche der Morphinreaktion sehr ähnlich sind. Doch glaubt Verf., daß bei der nötigen Vorsicht auch heute noch das Kobert'sche Reagens zur Erkennung bezw. Unterscheidung von Morphin mit Vorteil herangezogen werden kann.

*Eine charakteristische Reaktion des Morphins.* Gibt man zur schwefelsauren Lösung von Morphin etwas Bleisuperoxyd und schüttelt 6—8 Minuten, so entsteht nach G. Fleury[2]) eine schwache Rosafärbung. Das Filtrat wird, mit Ammoniak übersättigt, infolge Bildung von Protekatechusäure tief kastanienbraun, weniger dunkel bei Sodaverwendung. Ein Niederschlag entsteht nicht, die Färbung hält sich mehrere Stunden unverändert. Steht nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung, so verrührt man sie auf einem Porzellandeckelchen mit einem Tropfen Schwefelsäure und einer Spur Bleisuperoxyd obige Zeit, läßt dann etwas stehen, läßt einen klaren Tropfen auf die Seite laufen und erhält auf Ammoniakzusatz sofort die Braunfärbung. Die von Lefort zur Oxydation vorgeschlagene Jodsäure ist nicht so gut, da sie, wie nötig, im Überschuß angewendet, einen weißen Niederschlag von Ammonjodat gibt.

*Bei der Prüfung von Morphin enthaltenden Mixturen* und galenischen Präparaten ist es nach Beobachtungen von Allen und Scoth-Smith[3]) unbedingt notwendig, daß das vermutlich vorliegende Morphin nicht nur durch die üblichen Farbenreaktionen nachgewiesen wird, sondern auch durch seine charakteristische, spießige Kristallform. Zu diesem Zwecke schüttelt man die amylalkoholische Lösung mit ein wenig verdünnter Essigsäure aus, bringt einige Tropfen der essigsauren Lösung auf ein Uhrglas, bedeckt dasselbe mit einem mit starkem Ammoniak befeuchteten Uhrglas und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Nach diesem Zeitraum sind unter dem Mikroskop die charakteristischen Morphinkristalle dann zu sehen. Erscheinen dieselben nicht, so ist in Anbetracht der Ähnlichkeit vieler Reaktionen der Opium- und Ipecacuanhaalkaloïde auf beide Alkaloïdgruppen weiter zu prüfen.

*Über die Zersetzung der Jodsäure durch Morphin in saurer Lösung;* von N. A. Orlow[4]). Die Zersetzung der Jodsäure durch Morphin ist bereits lange bekannt und eine sehr empfindliche Reaktion, was auch Verf. bestätigen kann, sie verläuft jedoch ungleichmäßig und ist unabhängig von der Einwirkungszeit, der Säuremenge in der Lösung und der Temperatur. Konzentrierte Lösungen von

1) Amer. Journ. of Pharm. 1902, No. 1; d. Pharm. Ztg. 1902, 180.
2) Ann. chim. anal. appl.; d. Chem. Centralbl 1901, II, No. 26.
3) Pharm. Journ. 1902, No. 1691; d. Pharm. Ztg. 1902, 1030.
4) Farmaz. Journ. 1902, S. 79; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 84.

Morphin scheiden bei ihrer Einwirkung sofort Jod ab, schwache nur bei längerem Stehen, schneller beim Ansäuern mit Schwefelsäure und noch schneller beim Erhitzen. Zur Bestimmung wurde folgende Methode angewandt. Zu einer sauren Morphinlösung wurden 10—20 ccm $^{n}/_{10}$-Jodsäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) gegeben, aufgekocht und darauf mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfat bis zur Entfärbung titriert. Stärke als Indikator konnte nicht benutzt werden, da hierzu die Lösung kalt sein muß. Auf 5 ccm $^{n}/_{10}$-Jodsäure werden in kochender Lösung 2,3 ccm $^{n}/_{10}$-Thiosulfat verbraucht, in kalter Lösung fast das Doppelte. Bei einem 15—20 Minuten langem Kochen der Lösung werden unter gleichen Bedingungen gleiche Mengen Jod abgeschieden, doch ist die Jodabscheidung unregelmäßig. Die Morphinlösung war 0,5 %ig. Aus den angeführten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Reaktion in verdünnten Lösungen unvollständig verläuft, daher zur quantitativen Bestimmung des Morphins nicht angewendet werden kann. Zur Bestimmung des Morphins in konzentrierten Lösungen gibt es ausreichende Methoden. Es ist wahrscheinlich, daß das abgeschiedene Jod sich zum Teil mit dem Morphin verbindet und gelb gefärbte Produkte gibt.

Einige neue *Farbenreaktionen des Apomorphins* wurden von A. Wangerin[1]) mitgeteilt. I. 1 ccm einer frisch bereiteten 1 %igen Lösung des salzsauren Apomorphins wird mit 4 Tropfen 0,3 %igem Kaliumdichromat versetzt und die im ersten Moment trübe gelbgraue Flüssigkeit eine halbe bis eine Minute geschüttelt, bis sie tief dunkelgrün geworden ist. Alsdann schüttelt man mit 10 ccm Essigäther kräftig durch, wobei die Esterschicht sich deutlich und bleibend violett färbt. Gibt man jetzt vorsichtig aus einer Pipette einige (etwa 5) Tropfen einer 1 %igen Zinnchlorürlösung hinzu und schüttelt einmal durch, so tritt ein Farbenumschlag der Esterschicht in grün ein. Durch erneuten Zusatz von einigen Tropfen 0,3 %igem $K_2Cr_2O_7$ wird der Ester wieder violett gefärbt. II. Führt man die obige Reaktion statt mit Essigäther mit 10 ccm Chloroform aus, so wird dasselbe durch das Oxydationsprodukt des Apomorphins violett und dann beim vorsichtigen Zusatz der Zinnchlorürlösung rein indigblau gefärbt. Bei weiterem Schütteln mit $K_2Cr_2O_7$ bleibt die Blaufärbung bestehen. III. Verwendet man 5 ccm Amylalkohol, so wird dieser zunächst indigblau, alsdann durch die $SnCl_2$-Lösung grün gefärbt. Beim weiteren Schütteln mit 0,3 %igem Dichromat verschwindet die Grünfärbung und wird die Farbentönung gelb bis braungelb, ohne daß die ursprüngliche Indigblaufärbung zurückerhalten wird.

*Über eine Identitätsreaktion des Apomorphins;* von A. Wangerin[2]). Eine Lösung von je 0,3 g Uranacetat und Natriumacetat in 100 ccm Wasser ruft in einer Morphinlösung eine hyacinthrote bis orangegelbe Farbe, in einer Apomorphinlösung dagegen einen braunen Niederschlag hervor, der durch verdünnte Säuren unter

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 739. 2) Ebenda, 588.

Entfärbung wieder gelöst wird und auf Zusatz von Alkali in der farblosen Lösung von Neuem erscheint. Da die Toxine und die meisten anderen Alkaloïde mit der Uranlösung nicht, Morphin und Oxymorphin aber in anderer Weise reagieren, so läßt sich die genannte Reaktion zur Identifizierung des Apomorphins verwenden.

*Der Nachweis von Apomorphin in Morphium hydrochloricum,* wie er durch das D. A.-B. IV vorgeschrieben wird, erscheint nach Versuchen, die H. Helch[1]) angestellt hat, in Frage gestellt, wenn nur sehr geringe Mengen von Apomorphin (etwa $^1/_{10}$—$^1/_5$ mg in 5 ccm Morphinlösung) vorhanden sind. Es dauert dann schon eine halbe Stunde, bis die durch Kaliumkarbonat ausgeschiedenen Kristalle sich an der Luft merkbar grün färben. Helch modifizierte deshalb die Reaktion teilweise, indem er den einen Tropfen der Kaliumkarbonatlösung durch einen Tropfen einer 5 %igen Kaliumbichromatlösung ersetzte. Dadurch erzielte er sofortige Oxydation des Apomorphins. Schüttelt man nun mit Chloroform aus, so genügt schon die Anwesenheit von $^5/_{100}$ mg (= 0,03 %) Apomorphin in 5 ccm Morphinlösung, um sofort eine noch deutliche Färbung im Chloroform zu erhalten. Enthält die Morphinlösung $^1/_{10}$—$^1/_5$ mg Apomorphin, so erhält man mit Kaliumbichromat stets sehr deutliche, rötlich-violette Färbung des Chloroforms. Bei dieser Reaktion geschieht der Nachweis des Apomorphins selbstverständlich nur durch die Chloroformausschüttlung, da hier keine Grünfärbung der Flüssigkeit eintritt. Trotzdem ist der Nachweis des Apomorphins mit $K_2Cr_2O_7$ schärfer und schneller auszuführen, denn setzte Verf. den früher mit $K_2CO_3$ mißlungenen Proben je einen Tropfen der 5 %igen $K_2Cr_2O_7$-Lösung zu, so gelang auch in diesen nun der Nachweis des Apomorphins bis zu der angegebenen Grenze. Diese Überlegenheit des Kaliumbichromats macht sich aber nur in Morphinlösungen bemerkbar. Bei der Prüfung reiner wässriger Apomorphinlösungen wirkt $K_2Cr_2O_7$ nicht anders als $K_2CO_3$.

*Darstellung von Morphinäthern.* D. R.-P. No. 131980 von E. Merck in Darmstadt. Die Überführung des Morphins in Codeïn ist bereits auf verschiedene Arten ins Werk gesetzt worden, so durch Behandlung des Morphins in alkalischer Lösung mit den neutralen Estern anorganischer Säuren. Auch die neutralen Ester organischer Säuren, speziell die Sulfonsäureester aromatischer Säuren, sind schon zur Esterifizierung von anderen organischen Substanzen herangezogen worden, aber nur in neutraler Lösung. Es wurde nun gefunden, daß diese Sulfonsäureester auch ganz gut geeignet sind, den Wasserstoff des Phenolhydroxyls im Morphin durch Alkoholradikale zu ersetzen, wenn man nur in alkalischer Lösung arbeitet. Läßt man auf eine alkoholische Lösung von Morphinnatrium Benzolsulfonsäuremethylester einwirken, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur Codeïn. Man kann auch durch gelindes Erwärmen die Reaktion beschleunigen, so daß in kürzester Frist die Ätherbildung vollendet ist. In ganz gleicher Weise ent-

1) Pharm. Post 1902, 757; d. Pharm. Ztg. 1902, 1080.

steht bei Verwendung von Benzolsulfonsäureäthylester der Äthyläther des Morphins; andererseits können an Stelle der Benzolsulfonsäureester andere Sulfonsäureester und an Stelle von Morphinnatrium die entsprechenden Morphinverbindungen der anderen Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle verwendet werden [1]).

*Zur Prüfung des Codeïnum phosphoricum* lieferte Ph. Ludewig [2]) insofern einen beachtenswerten Beitrag, als er darauf hinwies, daß die im D. A.-B. IV angeführte Identitätsreaktion mit Kalilauge richtiger folgenderweise formuliert werden müßte: „Setzt man zu 4 cc einer Codeïnphosphatlösung 1 cc Kalilauge, so entsteht ein Niederschlag, der sich aber beim sanften Schwenken wieder auflöst; schüttelt man die Mischung jedoch kräftig etwa 1 Minute, oder reibt man die Wandungen des Probierrohres mit einem Glasstabe, so entsteht ein bleibender weißer, körniger Niederschlag". Weiterhin machte Verf. Mitteilung von einigen Beobachtungen, die er bei Anstellung der Schwefelsäureprobe gemacht hat.

*Morphigenin* ist ein von Vahlen [3]) dargestelltes Oxamidophenantren $C_{11}H_{14}NO$. Durch Einwirkung von Methylamin in alkoholischer Lösung unter Anwendung wasserentziehender Mittel erhält man aus dem Morphigeninhydrochlorid ein neues Derivat, das *Epiosin* $C_{16}H_{12}N_2$ welches als Ersatz für Morphin von der Firma E. Schering in Berlin dargestellt wird. Das Epiosin ist identisch mit dem von Japp und Davison [4]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Methylamin und Alkohol dargestellten N-Methyldiphenylenimidazol.

*Darstellung von Morpholin.* D. R.-P. No. 119785 von Dr. W. Marckwald in Berlin und Dr. M. Chain in Charlottenburg. Die Nitroso- und Nitroderivate des Phenylmorpholins lassen sich durch Einwirkung von Alkalien leicht unter Abspaltung von Morpholin zerlegen, während das Phenylmorpholin selbst gegen Alkalien sehr beständig ist. Beispielsweise werden 159 g Phenylmorpholin in 320 g konzentrierter Salzsäure gelöst und 69 g Natriumnitrit in wässriger Lösung unter Eiskühlung hinzugefügt. Dabei fällt das Nitrosophenylmorpholinchlorhydrad in rotbraunen Kristallen aus. Aus diesem Salz scheidet Natriumkarbonat die grüngelbe Base ab, welche aus siedendem Wasser in schillernden, bei 100° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Beim Kochen mit der 5fachen Menge 10 %iger Natronlauge bis zur erfolgten Lösung spaltet sich die Verbindung in p-Nitrosophenol und Morpholin, welch' letzteres mit Wasserdampf abgeblasen werden kann [5]).

*Darstellung des Morpholins und seiner Derivate.* D. R.-P. No. 120047 von W. Marckwald und M. Chaïn in Berlin. Durch die Einwirkung von Äthylenbromid auf die Natriumsalze der Phenole erhält man Bromäthylalphyläther. Aus diesen lassen sich durch

1) Pharm Ztg. 1902, 562. 2) Ebenda, 420.
3) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. 1902, 368.
4) Chem. News. 70. 302. 5) Pharm. Ztg. 1901, 364.

Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Basen von der allgemeinen Formel

$$RN(CH_2 . CH_2 . O . Alphyl)_2$$

gewinnen. Ähnlich konstituierte Verbindungen erhält man, wenn man auf Sulfamide bei Gegenwart von Alkali die Bromäthylalphyläther reagieren läßt. Es entstehen dann substituierte Sulfamide der Formel

$$R . SO_2 . N(CH_2 . CH_2 . O . Alphyl)_2.$$

Endlich lassen sich Monoaphyläther des Diäthanolamins und seiner Derivate von der Formel

$$R . N\begin{cases} CH_2 . CH_2 . O . Alphyl \\ CH_2 . CH_2 . OH \end{cases}$$

durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die entsprechenden Derivate der Aminoäthylalphyläther erhalten. Alle diese Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Mineralsäuren, besonders Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, auf etwa 160° unter Abspaltung der Phenole Derivate des Morpholins oder dieses selbst [1]).

Beiträge zur Kenntnis des *Cotarnins* lieferte M. Freund [2]) in Gemeinschaft mit G. Wulff. Wie ersterer schon vor längerer Zeit gezeigt hat, geht das Hydrastinin beim Oxydieren mit Permanganat in Oxyhydrastinin über. Wie Verff. jetzt gefunden haben, verhält sich das Cotarnin analog und liefert bei der Oxydation mit Permanganat Oxycotarnin $C_{12}H_{13}NO_4$. Nebenher entsteht eine Verbindung $C_9H_{11}NO_5$, welche als das Methylimid der Cotarnsäure erkannt wurde. Das Oxycotarnin $C_{12}H_{13}NO_4 + H_2O$ wurde durch Umkristallisieren aus sehr verdünntem Weingeist in farblosen, bei 69—70° schmelzenden Prismen erhalten. Durch Behandlung der wässrigen Lösung mit der berechneten Menge Bromwasserstoff wird Oxybromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_4$ in feinen silberglänzenden Nädelchen ausgeschieden, die bei 125—126° schmelzen.

*Laudanin.* O. Hesse [3]) brachte Beiträge zur Kenntnis des Laudanins $C_{20}H_{25}NO_4$. Dasselbe löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge. Die Natriumverbindung kristallisiert in kleinen weißen Prismen der Formel $C_{20}H_{24}NO_4Na + 4H_2O$. Salmiak scheidet aus dieser Verbindung Laudanin ab. Durch Behandlung des Laudanins mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl wurde ein geringer Teil desselben in den Methyläther übergeführt; bei der Verwendung von Jodäthyl dagegen wurden etwa 80% in den Laudaninäthyläther $C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4$ übergeführt. Letzterer bildet mit Salzsäure ein in schönen, farblosen Prismen kristallisierendes Salz der Formel $C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4 . HCl + 5H_2O$. Das Äthyllaudanin selbst wurde als eine firnisartige, durchsichtige Masse erhalten, die in alkoholischer Lösung basisch reagiert.

Zwei neue *Farbenreaktionen des Narceïns* wurden von A. Wangerin [4]) aufgefunden. Die Reaktionen wurden in folgender

1) Pharm. Ztg. 1901, 483. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 1737.
3) Journ. prakt. Chem. 1902, 65, 42. 4) Pharm. Ztg. 1902, 916.

Weise ausgeführt: I. „Verreibt man auf einem Uhrglas 0,01—0,02 g Resorcin mit 10 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure, fügt eine Spur Narceïn — etwa 0,002—0,005 g — hinzu und erwärmt die gelbe Lösung unter Umrühren mittelst eines Glasstabes auf dem kochenden Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig karmoisinrot bis kirschrot. Bei fortgesetztem Erwärmen wird diese Färbung kaum verändert. Läßt man die Flüssigkeit erkalten, so hält sich die Farbe eine Zeit lang, geht aber dann allmählich vom Rande aus in eine mehr blutrote Nüance über und ist nach zwölf Stunden orangegelb“. — II. Werden einige Partikel — etwa 0,002—0,01 g Narceïn und 0,01—0,02 g Tannin — mit 10 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade unter Umrühren erhitzt, so färbt sich die gelbbraune Lösung alsbald rein grün. Nimmt man jetzt das Uhrglas, auf dem man die Reaktion vorgenommen hat, vom Wasserbade und setzt es auf eine weiße Unterlage, so kann man binnen Kurzem vom Rande her die Bildung eines gelben bis braungelben Hofes beobachten, der allmählich zunimmt. Gießt man nach völligem Erkalten die Flüssigkeit in 50 cc Wasser, so erhält man eine fast farblose Lösung, die durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak vorübergehend grün gefärbt wird. Erhitzt man dagegen die durch das Narceïn beim Erwärmen grün gefärbte Tannin-Schwefelsäure weiter auf dem Wasserbade, so geht alsbald die Färbung in Blaugrün und dann durch einen mehr oder minder blauen Farbenton in Schmutziggrün über; nach dem Erkalten gibt auch die schmutziggrüne Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, auf Ammoniakzusatz vorübergehende Grünfärbung. Aus der unverdünnten schmutziggrünen Lösung scheidet sich bei längerem Stehen ein schwärzlicher Niederschlag ab. Eine ähnliche grüne Farbenreaktion mit Tannin-Schwefelsäure geben das Narkotin und das Hydrastin, die ja auch ihrer Konstitution nach dem Narceïn nahe stehen. Von anderen Alkaloïden lieferten Apomorphin, Atropin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Kokaïn, Kodeïn, Koffeïn, Kolchicin, Koniin, Morphin, Nikotin, Physostigmin, Pilokarpin, Sparteïn und Strychnin mit Tannin und Schwefelsäure eine mehr oder minder braune, nicht charakteristische Färbung — ähnlich wie das Reagens beim Erhitzen allein; Veratrin wurde, wie schon durch konzentrierte $H_2SO_4$ allein, rot gefärbt.

*Solanaceenbasen.* H. Kunz-Krause [1]) bestätigte gegenüber O. Hesse die schon von Gadamer beobachtete *spontane Umwandlung des Atroscin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt.* Das Atroscin $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$ vom Schmelzpunkt 37° war bei längerem Aufbewahren einfach infolge der Abgabe von 1 Mol. $H_2O$ in i-Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$ vom Schmp. 56—57° übergegangen.

*Überführung des Atropins in d- und l-Hyoscyamin;* von T. Amenomiya [2]).

1) Journ. prakt. Chem. 1901, 64, 569.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 498.

*Die Umwandlung von Tropidin in Tropin,* welche noch fehlte, um die Synthese des Atropins zu einer vollständigen zu machen, ist jetzt R. Willstätter[1]) geglückt. Durch dreistündiges Erhitzen von Tropidinhydrobromid mit der sechsfachen Menge 10 %iger Schwefelsäure auf 200—210° im Einschlußrohre wird das Tropidin in ψ-Tropin übergeführt und aus dem Reaktionsprodukt durch Destillation und Umkristallisieren rein erhalten. Dieses ψ-Tropin läßt sich dann in das geometrisch isomere Tropin überführen durch Oxydation zu Tropinon und Reduktion des Ketons mit Hilfe von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure. Hiermit ist die Synthese der Solanaceenalkaloïde Atropin, Atropamin und Belladonnin, sowie des Cocaalkaloïds Tropakokaïn und die Synthese von racemischem Cocaïn vollständig geworden.

Auch Ladenburg[2]) hat aus dem Tropidin das Tropin erhalten und zwar durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.

*Darstellung von Pseudotropin.* D. R.-P. No. 133564 von E. Merck in Darmstadt. Durch Erhitzen der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Tropidins mit hydrolytischen Reagentien in geschloßenen Gefäßen auf höhere Temperatur (180—220°) gelingt es, Tropidin mit ansehnlicher Ausbeute in Pseudotropin zu verwandeln[3]).

*Über das Scopolamin und das Scopolin;* von E. Schmidt[4]). Verf. hat die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Scopolin, das durch Kochen mit Barytwasser erhaltene Spaltungsprodukt des Scopolamins, untersucht und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) auf 150—160° wird das Scopolin kaum verändert. Bei höherer Temperatur und bei Anwendung stärkerer Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,9) findet dagegen eine Einwirkung statt. Durch Erhitzen mit der konz. Säure auf 150° wurde eine Verbindung erhalten, welche als Hydrojodid eines Hydroscopolinjodids $C_8H_{14}JNO_2 . HJ$ aufgefaßt werden kann. Durch Erhitzen auf 190—200° wurde dagegen eine Verbindung von der Formel $C_8H_{15}N$, ein Hydroscopolidin, erhalten, welches mit dem Hydrotropidin $C_8H_{15}N$ gewisse Ähnlichkeit besitzt, aber mit demselben nicht identisch ist. — Durch Einwirkung von gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Scopolin bei 130° wurde das der Jodverbindung analoge bromwasserstoffsaure Hydroscopolinbromid $C_8H_{14}BrNO_4 . HBr$ erhalten. Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid ließ sich nachweisen, daß das Hydroscopolinbromid 2 Hydroxylgruppen enthält, während das Scopolin nur eine besitzt. Auch die durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure aus dem Hydroscopolinbromid dargestellte bromfreie Verbindung enthält 2 Hydroxylgruppen. Aus der Entstehung der zweiten Hydroxylgruppe schließt Verf.,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34. 3163.
2) Ebenda 1902, 1159. 3) Pharm. Ztg. 1902, 837.
4) Apoth.-Ztg. 1902, 592.

daß das Scopolin eine Morpholin-artige Gruppe $O\left\langle\begin{array}{l}C=\\ |\\ C=\end{array}\right.$ enthält,

welche durch die Einwirkung von Bromwasserstoff in die Gruppe $\begin{array}{l}HO.C=\\ \quad|\\ \;BrC=\end{array}$ übergeht. Auf Grund seiner Untersuchungen stellt Verf. für das Scopolin 3 verschiedene Konstitutionsformeln als möglich auf. Welche von den 3 Formeln die richtige ist, soll durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

*Drei neue Alkaloïde des Tabaks* haben Pictet und Rotschy [1]) isoliert. Die beiden ersten können vom Nikotin infolge ihrer schwachen Flüchtigkeit mit Wasser getrennt werden. Durch fraktionierte Destillation getrennt in ein flüssiges Alkaloïd Nikoteïn $C_{10}H_{12}N_2$, welches bei 266—267° übergeht, in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und eine zweisäurige Base darstellt, und in ein etwas über 300° übergehendes Alkaloïd, welches rasch erstarrt, das Nikotellin $C_{10}H_8N_2$. Das Nikoteïn $C_{10}H_{12}N_2$ zeigt einen angenehmen, an Petersilie erinnernden Geruch. Die Überführung desselben in Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ durch Reduktion ist bis jetzt nicht gelungen; jedoch ist es zweifellos mit letzterem verwandt, da es wie dieses bei der Oxydation Nikotinsäure liefert. Das Nikotellin $C_{10}H_8N_2$ bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schöne, blendend weiße, prismatische Nadeln, die bei 148° schmelzen. Es ist nur in sehr geringer Menge im Tabak vorhanden. Es liefert gut kristallisierende Salze. Das dritte Alkaloïd ist gleich dem Nikotin mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und findet sich mit diesem gemischt im Destillat. Es ist eine sekundäre Base, wurde in äußerst geringer Menge erhalten, konnte aber noch nicht genauer untersucht werden.

*Verschiedene Alkaloïde. Die Konstitution von Arecolin und Arecaïdin* glaubt H. Meyer [2]) auf Grund erneuter experimenteller Arbeiten mit Sicherheit durch folgende Formeln veranschaulichen zu dürfen.

```
        CH                              CH
  CH2 /\ C—COOH                   CH2 /\ C—COOCH3
     |   |             und           |   |
  CH2 \/ CH2                      CH2 \/ CH2
       N                               N
      CH3                             CH3
    Arecaïdin                       Arecolin.
```

*Die Alkaloïde von Adlumia cirrhosa* sind nach neueren Untersuchungen von O. Schlotterbeck und C. Watkins [3]) die folgenden: Protopin Fpkt. 204—205°, $C_{20}H_{19}NO_5$; $\beta$-Homochelidonin Fpkt. 159°, $C_{21}H_{23}NO_5$; Adlumin (neu), Fpkt. 188°, $C_{39}H_{41}NO_{12}$; Ad-

1) Chemiker-Ztg. 1901, 25, 70. 2) Monatsh. f. Chem. 1902, No. 1.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1902, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 886.

lumidin (neu), Fpkt. 234°, $C_{30}H_{29}NO_3$, und noch ein fünftes bei 176—177° schmelzendes Alkaloïd, welches noch nicht näher bestimmt werden konnte.

*Vorkommen und Nachweis von Berberin in Pflanzen;* von H. M. Gordin [1]. Zur Prüfung einer Pflanze auf Berberin extrahiert man 5—20 g derselben in pulverisiertem Zustande mit heißem Alkohol, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit 20—40 cc Wasser und filtriert (unter Anwendung von etwas Talkumpulver, wenn nötig). Das so erhaltene wässrige Filtrat prüft man in folgender Weise: Man versetzt 2 oder 3 cc des klaren Filtrats mit etwas 10 %iger Jodkaliumlösung. Entsteht dabei kein Niederschlag, so ist Berberin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Entsteht dagegen ein Niederschlag, so versetzt man eine neue Probe des wässrigen Filtrates (10 cc) mit 1 bis 2 cc Natronlauge, filtriert wenn eine Trübung eintritt und versetzt das auf 50° erwärmte Filtrat mit 5 cc Aceton. Bei Gegenwart von Berberin scheidet sich dann das charakteristische Acetonberberin nach einiger Zeit kristallinisch ab. Das ausgeschiedene Acetonberberin kann dann durch verschiedene Reagentien näher charakterisiert werden. Auf diese Weise wurde Berberin gefunden in Berberis vulgaris, Berberis aquifolia, Hydrastis canadensis, Xanthorrhiza aquifolia, Coptis trifolia, nicht aber in Cocculus palmatus Pareira brava, Menispermum canadense und Jeffersonia diphylla.

Bei der *elektrolytischen Reduktion des Brucins in schwefelsaurer Lösung* erhielten Tafel und Naumann [2] *Tetrahydrobrucin* $C_{23}H_{30}O_4N_2$. Ein dem Strychnidin entsprechender Körper wurde unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion des Brucins nicht aufgefunden, dagegen entsteht ein solcher aus dem Tetrahydrobrucin nach der Gleichung $C_{23}H_{30}O_4N_2 = C_{23}H_{28}O_3N_2 + H_2O$, wenn man dasselbe über 200° erhitzt. Das Tetrahydrobrucin wird aus der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak gefällt, mit Chloroform aufgenommen, letzteres abdestilliert und dann aus Methylalkohol umkristallisiert. — Das Monochlorhydrat $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HCl$ wird erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung die berechnete Menge alkoholischer Salzsäure hinzufügt. Farblose, dünne Blättchen. Das Dichlorhydrat $C_{23}H_{30}O_4N_2 . 2HCl$ fällt aus, wenn in die methylalkoholische Lösung überschüssiger trockener Chlorwasserstoff geleitet wird. — *Brucidin* $C_{23}H_{28}O_3N_2$, erhalten durch Erhitzen von Tetrahydrobrucin im Ölbade auf 215 bis 220°. Aus heißem Essigester umkristallisiert bildet es seidenglänzende Nädelchen. Monochlorhydrat $C_{23}H_{28}O_3N_2 . HCl$ wird erhalten wie das analoge Salz des Tetrahydrobrucins.

*Die Jodverbindungen des Koffeïns* wurden von A. Faucon [3] untersucht. Die meisten der im französischen Handel befindlichen als „Jodure de caféine“ bezeichneten Präparate sind mehr oder

1) Arch. d. Pharm. 1902, 146.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 44, 3291.
3) Journ. d. Chim. et Pharm. 1902, XV, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1902, 354.

weniger zersetzt und enthalten freies Jod, was auch nicht auffällig erscheint, wenn man die Eigenschaften der verschiedenen Jodverbindungen des Koffeïns berücksichtigt. Von den drei Substitutionsprodukten Koffeïn-Jodhydrat, $C_5O_2N_4(CH_3)_3H \cdot HJ + 2H_2O$, Dijodkoffeïn-Jodhydrat $C_5O_2N_4(CH_3)_3HJ_2 \cdot HJ$, Tetrajodkoffeïn-Jodhydrat $C_5O_2N_4(CH_3)_3HJ_4 \cdot HJ$ wurde in den französischen Apotheken nur das jodwasserstoffsaure Tetrajodkoffeïn angetroffen, welches zwar das beständigste aller Jodkoffeïne darstellt, nichtsdestoweniger aber schon durch Feuchtigkeit und den Luftsauerstoff unter Freiwerden von Jod zersetzt wird. Man gewinnt das Salz durch Behandlung einer sauren Koffeïnlösung mit Jodjodkalium. Es kristallisiert aus Essigäther in dunkelblauen, bei 215° schmelzenden Nadeln und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Das einfache Koffeïnjodhydrat entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Koffeïn, wird aber analog den Chlor- und Bromhydraten des Koffeïns schon durch Wärme, Wasser und Alkohol leicht zersetzt. Dasselbe gilt für das Dijodkoffeïn-Jodhydrat, welches man erhält, wenn eine schwache alkoholische Koffeïnlösung bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Dieses geht schon an feuchter Luft in das zuerst genannte Tetrajodkoffeïnhydrat über. Faucon empfiehlt angesichts dieser Tatsachen die vollständige Ausschaltung aller Jodkoffeïnverbindungen aus dem Arzneischatz und als Ersatz dafür eine Mischung von Koffeïn und Jodkalium.

*Hetolkoffeïn* (zimmtsaures Koffeïnnatrium) erhält man nach G. Griggi[1]) durch Auflösen von 10,6 g Koffeïn und 8,5 g Hetol in 40 cc warmen Wassers und Eindampfen der heiß filtrierten Lösung zur Trockne, wobei die Temperatur 60—70° nicht übersteigen darf. Das so dargestellte Präparat bildet ein amorphes, geruchloses, bitteres, alkalisch reagierendes Pulver, welches sich in 2 T. Wasser und in 50 T. Alkohol löst. Es unterscheidet sich vom Koffeïnonatrium benzoic. und salicylic. durch folgende Reaktionen: Die wässrige Lösung 1 : 20 gibt mit Eisenchlorid eine orangegelbe Färbung und später einen ebensolchen Niederschlag, der in salzsäurehaltigem Alkohol löslich ist. Mit Urannitrat in sehr geringem Überschuß gibt die wässrige Hetolkoffeïnlösung eine rein grüne Ausscheidung. Das Hetolkoffeïn soll an Stelle von Koffeïn. natriosalicylic. in Form subkutaner Injektionen Anwendung finden und die unangenehmen Nebenwirkungen des genannten Salzes auf das Herz nicht zeigen.

*Conium-Alkaloïde.* F. B. Ahrens[2]) isolierte aus einem Gemisch von Coniumbasen, welche sich bei der Coniinfabrikation angesammelt hatte, eine tertiäre Base l-Methyl l-Coniin $C_8H_{16}N.CH_3$, eine farblose, nach Coniin riechende Flüssigkeit, die bei 175,6° siedet. Die einfachen Salze krystallisieren sehr schön, sind luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht löslich.

---

1) Boll. chim. Farm. 1902, 109; d. Pharm. Ztg. 1902, 900.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 1330.

— Das Chlorhydrat $C_8H_{16}N.CH_3HCl$ bildet bei 191—192° schmelzende Nadeln. — Das Golddoppelsalz $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$ fällt in glänzenden Blättchen vom Schmp. 77—78° aus. — Ferner isoliertes l-Coniin destillierte glatt bei 166,5° und zeigte den bekannten Coniingeruch. Das Chlorhydrat $C_8H_{17}N.HCl$ bildet Nadeln vom Schmp. 214—215°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Ebenso verhalten sich bezüglich ihrer Löslichkeit das Jodhydrat und das Nitrat. — Das Golddoppelsalz $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$ scheidet sich aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, als Öl ab, kristallisiert aber in langen, goldgelben Prismen vom Schmp. 59°. — Das Pikrat wurde nur als Öl erhalten.

*Eine mit Coniin isomere Base* wurde von O. Wallach[1]) aus Methylheptenon dargestellt. Das Methylheptenon $C_8H_{14}O$ wurde als Spaltungsprodukt der Cineolsäure erhalten. Aus dem Oxim desselben gelangte Verf. durch Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosphorpentoxyd zu einer Base $C_8H_{13}N$ (Dihydrokollidin). Diese wurde in absolutem Alkohol gelöst mit metallischem Natrium behandelt und die so erhaltene Base $C_8H_{17}N$ mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und rektifiziert. Diese dem Coniin isomere Base wurde als Trimethylpiperidin charakterisiert. Sie bildet eine farblose, bei 166° siedende Flüssigkeit und ist eine sekundäre Base $C_8H_{16}NH$.

*Über Corydalisalkaloïde;* von J. Gadamer[2]). Verf. hat seine Arbeiten über die Alkaloïde von Corydalis cava fortgesetzt und konnte mit Sicherheit nachweisen, daß die Zahl der in den Wurzelstöcken von Corydalis cava enthaltenen Alkaloïde eine viel größere ist als man bisher angenommen hat. Im ganzen wurden 11 verschiedene Basen nach der vom Verf. genau beschriebenen Methode isoliert. Zur Gewinnung der Basen, deren Gesamtmenge 4—5 % der Knollen beträgt, werden letztere zerkleinert, mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert und das erhaltene Extrakt mit essigsäurehaltigem Wasser stark verdünnt. Die filtrierte Lösung wird mit dem halben Volumen Äther geschüttelt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit dem Äther wieder durchgeschüttelt. In den Äther gehen aus der ammoniakalischen Flüssigkeit über: I. direkt kristallisierende Basen: Corydalin, Bulbocapnin, Corykarin, Corybulbin. Diese können durch fraktioniertes Auskochen mit ungenügender Menge Alkohol getrennt werden. II. ein amorphes Basengemisch, aus welchem durch fraktionierte Salzbildung außer den vier genannten noch folgende kristallisierende Basen erhalten werden: Isocorybulbin, Corycavamin, Corydin, und eine bei 135° schmelzende Base, welche mit Corydalin nicht identisch ist. Ferner können noch 2 amorphe Basen isoliert werden, von denen die eine ein gut kristallisierendes Hydrochlorid liefert, während die Salze der zweiten amorph sind. — Von Äther nicht aufgenommen

1) Liebigs Ann. chem. 1901, 25. 1100.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 19—52, 81—113.

wird das Corytuberin, welches durch Ausschütteln des ammoniakalischen Extraktes mit Chloroform erhalten werden kann. Die kristallisierenden Basen teilt Verf. in 3 Gruppen ein, deren Unterschiede besonders in ihrem Verhalten gegen alkoholische Jodlösung bestehen. 1. Gruppe des Corydalins, schwache Basen, die bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung in berberinartige Verbindungen übergehen. Hierher gehören außer dem Corydalin das Corybulbin und Isocorybulbin. 2. Gruppe des Corycavins, mittelstarke Basen, gegen Jodlösung nicht beständig, sie umfaßt das Corycavin und Corycavamin. 3. Gruppe des Bulbocapnins, die relativ stärksten Basen, welche von Jodlösung zwar oxydiert werden, aber wahrscheinlich wegen der freien Hydroxylgruppen gut charakterisierte Oxydationsprodukte bisher nicht isolieren ließen. Hierher gehören Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin. — Das Verhalten der Corydalisalkaloïde gegen alkoholische Jodlösung hat Gadamer in Gemeinschaft mit Ziegenbein und Wagner studiert. Bezüglich der Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie der weiteren Erforschung der Corydalisalkaloïde sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

*Über die Konstitution des Cytisins* machte M. Freund[1]) Mitteilungen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zerfällt das Alkaloïd $C_{11}H_{14}N_2O$ in Ammoniak und den Körper $C_{11}H_{11}NO$, der bei 199 ° C. schmilzt. In dieser Substanz ist eine Methylgruppe vorhanden, die bei der Oxydation in Karboxyl übergeht. $C_{10}H_8(CH_3)NO = C_{10}H_8(CO_2H)NO$. Die dadurch erhaltene Säure kristallisiert in Nadeln, die sich erst oberhalb 350 ° C. zersetzen. Der Körper $C_{11}H_{11}NO$ liefert ein Mononitroderivat vom Zersetzungspunkte 275 ° C. Durch Zersetzung des Alkaloïdes mit Jodwasserstoffsäure entsteht neben dem erwähnten Körper noch eine stark coniinartig riechende Base, die in Form ihres Platinsalzes isoliert wurde, von der Formel $C_{11}H_{15}N$. Die Verbindung $C_{11}H_{11}NO$ wird durch Natrium und Alkohol in die sauerstofffreie Base $C_{11}H_{15}N$ reduziert.

*Über das Ephedrin;* von Emerson E. Miller[2]). Verf. versuchte das Ephedrin zunächst aus Ephedra vulgaris darzustellen, fand aber, daß diese Pflanze nur Pseudoephedrin enthielt. Als Ausgangsprodukt diente deshalb von der Firma E. Merck bezogenes Ephedrinhydrochlorid. Die Versuche haben ergeben, daß das Ephedrin $C_{10}H_{15}NO$ ein sekundäres Amid ist und gleichzeitig eine Hydroxylgruppe enthält.

*Ibogain* nennen Dybowski u. Laudrin[3]) ein neues Alkaloïd aus einer Pflanze aus dem zwischen der Mündung des Ogowe und des Mayumbé gelegenen Landstrich, welche dort als Iboga bezeichnet wird. Das Ibogain ist ein kristallinischer, schwach bernsteingelber, in Wasser fast völlig unlöslicher Körper. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin u. s. w. ist es leicht löslich. Das Ibogain,

1) Chem.-Ztg. 1901, 1154. 2) Arch. d. Pharm. 1902, 481.
3) Chem.-Ztg. 1901, 25, 1052.

$C_{52}H_{66}N_6O_2$ dreht die Polarisationsebene nach links und bildet mit Säuren Salze.

*Über die Produkte der Zerlegung des d. Lupanins von Lupinus albus;* von A. Soldaini[1]).

*Zur Kenntnis des Lupinins;* von R. Willstaetter und E. Fourneau[2]). Die Formel des Lupinins wurde von den Verff. zu $C_{10}H_{19}NO$ ermittelt. Ferner wurde festgestellt, daß das Lupinin eine tertiäre Base ist und eine Hydroxylgruppe enthält. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man das Benzoyllupinin $C_{10}H_{18}NO.COC_6H_5$.

*Eine neue Identitätsreaktion für Pilocarpinum hydrochloricum* gründet H. Helch[3]) auf die Beobachtung, daß bei der bekannten Chromsäurereaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und Äther die charakteristische Blaufärbung nicht eintritt, wenn man den Äther durch Benzol oder Chloroform ersetzt, daß sie aber sofort auch mit in diesen Flüssigkeiten erhalten wird, wenn ein wenig Pilokarpin zugegen ist. Die Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 0,01—0,02 g Pilokarp. hydrochloricum (kleine Mengen verursachen ausgeprägt violette Färbung, eine größere Quantität blaue Färbung des Benzols) werden in einem Reagensglas in wenig destilliertem Wasser gelöst, dazu 1—2 ccm sauer reagierendes Wasserstoffsuperoxyd gegeben, mit ca. 2 ccm Benzol überschichtet und schließlich einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von rotem chromsauren Kalium dazu gegeben. (1 ccm enthält etwa 0,003 g $K_2Cr_2O_7$.) Man schüttelt sofort vorsichtig um, läßt absetzen und bei Anwesenheit von Pilokarpinum hydrochloricum färbt sich das Benzol sehr deutlich violett. Die Reaktion ist so empfindlich, daß, wie schon erwähnt, 0,01 g genügt, um auf diese Art das Pilokarpinum hydrochloricum nachweisen zu können. Verf. unterzog eine ganze Reihe von Körpern, teils Alkaloïde oder deren Salze, teils neuere Heilmittel derselben Prüfung. Es gab kein untersuchtes Alkaloïd die gleiche violette Färbung des Benzols. Pyridin dagegen gibt dieselbe violette Färbung. Chinolinum salicylicum gibt eine schmutzigviolette, trübe Färbung des Benzols, die jedoch schon nach 20 Minuten vollständig verblaßt, während Antipyrin, Migränin und Salipyrin, unter denselben Umständen wie Pilokarpin untersucht, eine intensiv blaue Färbung des Benzols hervorbringen, so daß die genannten Körper schon durch diese Probe allein sich vom Pilokarpin unterscheiden.

Die von Helch für das Pilokarpin angegebene Farbenreaktion tritt nach A. Wangerin[4]) auch bei Anwesenheit von *Apomorphin* ein, wenn auch die Färbung eine mehr rotviolette ist. Mit Apomorphin erhält man die Reaktion mit sehr vielen Oxydationsmitteln, mit Pilokarpin dagegen nur bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure. Diese Beobachtungen Wangerins wurden von Helch[5]) bestätigt.

1) Arch. d. Pharm. 1902, 260. 2) Ebenda 1902, 335.
3) Pharm. Post 1902, 289; d. Pharm. Ztg. 1902, 446.
4) Pharm. Ztg. 1902, 599. 5) Pharm. Post 1902, 499.

*Über die Konstitution des Pilokarpins* veröffentlichte Jowett[1]) weitere Beiträge. Bei der Oxydation des Isopilokarpins mit Permanganat entstehen neben Essig- und Pilopsäure kleine Mengen Propionsäure und einer neuen, Homopilopsäure $C_8H_{12}O_4$, genannten Säure. Die früher für die Pilopsäure aufgestellte Formel $C_7H_{10}O_4$ wurde mehrfach bestätigt. Die Pilopsäure schmilzt bei 104° C. (korr.) und ist rechtsdrehend, $[\alpha]\,15°_D = +\,36{,}1°$ in wässeriger Lösung, und $[\alpha]\,17°_D = +32°$ bei vorhandenem überschüssigem Alkali. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei hohen Temperaturen bildet sich nur ein Produkt, normale Buttersäure, bei niederen Temperaturen entsteht noch daneben eine kleine Menge einer kristallisierten, isomeren, ungesättigten Säure, welche bei 190° C. schmilzt; der größere Teil der Säure wird unverändert zurückgewonnen. Die Homopilopsäure gibt beim Schmelzen mit Kali bei mittlerer Temperatur $\alpha$-Äthyltrikarballylsäure $C_8H_{12}O_6$. Verf. schlägt folgende Konstitutionsformeln vor:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CH - CH.CO_2H \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad CO.O.CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_2H_5.CH - CH - CH_2.CO_2H \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad CO.O.CH_2 \end{array}$$

Pilopsäure. Homopilopsäure.

*Über Pilokarpin* machten Pinner und Schwarz[2]) folgende Mitteilungen: Bei der Oxydation mit 3 Mol. Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur erhält man als Hauptprodukt eine der Äpfelsäure homologe Säure: $C_8H_{14}O_5$. Bei der Oxydation mit Chromsäure bei 80—90° C. entsteht eine Säure: $C_{11}H_{16}N_2O_5$, die durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur in die Säure: $C_7H_{12}O_5$ verwandelt wird. Wenn man aber das Pilokarpin mit 5 Mol. Permanganat bei 80° oxydiert, entsteht als Hauptprodukt die Säure mit 7 C, in geringerer Menge die Säure mit 8 C. Die Säure: $C_8H_{14}O_5$ bezeichnen die Verff. als „Homopilomalsäure“, deren Laktonsäure: $C_8H_{12}O_4$ als „Homopilopsäure“ und die Säure: $C_7H_{12}O_5$ als „Pilomalsäure“ und deren Laktonsäure: $C_7H_{10}O_4$ als „Pilopsäure“. Die bei der Oxydation mit Permanganat früher aufgefundene indifferente Substanz ist wahrscheinlich Methylharnstoff. Das Pilokarpin ist nicht ein Sirup, sondern wurde in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 34° kristallisiert erhalten.

*Die quantitative Bestimmung des Strychnins in Gemischen von Strychnin und Brucin;* von H. M. Gordin[3]). Verf. hat die von Keller[4]) angegebene Methode, welche auf Zerstörung des Brucins durch Salpetersäure beruht, nachgeprüft und empfiehlt die Methode in folgender Abänderung: Das Alkaloïdgemisch (ca. 0,2—0,3 g) wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 15 cc 3%iger Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit nach völligem Erkalten mit 3 cc eines im voraus bereiteten und erkalteten Gemisches von konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und Wasser zu gleichen Teilen

1) Chem.-Ztg. 1901, 1087. 2) Ebenda 1902, Rep. 39.
3) Arch. Pharm. 1902, 641.
4) Zeitschr. d. allg. Österr. Ap.-Ver. 1898, 587.

versetzt. Nach genau 10 Minuten gießt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, macht die Alkaloïdlösung vermittelst Natronlauge stark alkalisch und schüttelt das unangegriffene Strychnin 3 mal mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird durch ein kleines doppeltes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, mit 2 cc Amylalkohol versetzt und die Flüssigkeit vollständig abdestilliert. Die letzten Spuren, welche hauptsächlich aus Amylalkohol bestehen, entferne man durch einen Luftstrom, welchen man über die Öffnung (nicht in das Innere) des Kölbchens führt, während das letztere im Wasserbade steht. Das Kölbchen wird dann 2 Stunden lang bei 135—140° getrocknet und gewogen.

*Strychnicin, ein neues Strychnosalkaloïd;* von W. G. Boorsma [1]). Aus den frischen und getrockneten Blättern von Strychnos Nux vomica L. hat Verf. ein neues Alkaloïd, das Strychnicin, isoliert. Es bildet farblose Nadeln ohne Kristallwasser, die sich bei 240° bräunen und bei höherer Temperatur in eine dunkele Masse übergehen. Das freie Alkaloïd ist geschmacklos, die löslichen Salze sind stark bitter. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alkaloïd farblos, ein Zusatz von Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Kaliumoxyd, Chromsäure, rotem Blutlaugensalz, vanadinsaurem Ammonium bewirkt keine besonderen Farbenerscheinungen. In Fröhdes Reagens löst sich Strychnicin farblos, die Lösung wird nach längerem Stehen blau; Salpetersäure löst schwach gelblich, Zinnchlorür verursacht nicht, wie beim Brucin, eine Violettfärbung. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine farblose Lösung; nach dem Kochen verursacht ein wenig Salpetersäure eine gelbrote Farbe. Charakteristisch ist das Verhalten des Strychnicins zu Natronlauge oder Barytwasser und Salzsäure. Die neutrale oder schwach sauere Lösung läßt beim vorsichtigen Hinzufügen von Natronlauge einen weißen Niederschlag entstehen, der sich durch einen Überschuß des Alkalis wieder löst; die Flüssigkeit liefert dann sofort, stärker jedoch nach einigen Minuten, wenn sie orangefarbig geworden ist, beim Ansäuern mit Salzsäure eine purpurviolette Färbung, die allmählich an Intensität zunimmt, bei niedrigem Alkaloïdgehalt erst nach einiger Zeit auftritt. Ammoniak und Natriumkarbonat, an Stelle von Natronlauge oder Barytwasser genommen, geben die Reaktion nicht. Anstatt Salzsäure kann auch Salpetersäure benutzt werden, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure aber nicht. Strychnin und Brucin hindern die Reaktion nicht wesentlich. Die Giftigkeit des Alkaloïds ist verhältnismäßig gering. Außer in den ausgewachsenen Blättern konnte das Strychnicin auch in jungen Blättern, im reifen Fruchtfleich, in der harten Fruchtschale, sowie in der dünnen orangefarbigen Haut, die diese Schale bekleidet, nachgewiesen werden. Jüngere und ältere Zweigrinde und Holz liefern kein Strychnicin. Die Blätter von Strychnos Tieuté Lesch. enthalten Strychnin und Strychnicin; in sehr jungen Sprossen und älteren beblätterten Zweigen von

1) Bull. de l'inst. botan. de Buitz. No. XIV, 1902, S. 3.

Strychnos laurina Wall. und Strychnos monosperma Miqu. wurde weder Strychnicin noch ein anderes Alkaloïd gefunden.

*Bei der Prüfung auf Strychnin mit Brom* verfährt Wharton[1]) in folgender Weise: Man bringt die Substanz in Chloroformlösung oder trocken in ein Probierglas und stellt dieses in ein größeres Glas, welches siedend heißes Wasser enthält, um das Chloroform zu verdampfen. Den Rückstand nimmt man mit einigen Tropfen eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf und stellt das Rohr wieder in das heiße Wasser. Nach erfolgter Lösung läßt man aus einem mit Brom gefüllten Fläschchen etwas Bromdampf in das Röhrchen treten und schüttelt um. Man stellt dann wieder in das heiße Wasser ein, um das überschüssige Brom zu verjagen, wobei bei Gegenwart von Strychnin eine karminrote Farbe auftritt. Ist nur wenig Strychnin vorhanden, so darf auch nur wenig Brom angewendet werden. Eine schwache Lösung von Brom, ungefähr 1 Tropfen Brom in 2 ccm Chloroform, kann statt des Bromdampfes angewendet werden. Die Färbung verblaßt mit der Zeit.

*Verminderung der Giftigkeit des Strychnins durch Kolloide.* R. A. Hatcher[2]) hat konstatiert, daß die Giftwirkung von Strychninsulfat durch die Gegenwart kolloidaler Substanzen herabgesetzt wird. So z. B. erwies sich bei Fröschen die Gabe von 0,0045 mg Strychninsulfat pro Gramm Körpergewicht, in Form einer wässerigen Lösung unter die Haut gespritzt, als unbedingt tödlich, während ein Frosch erst durch eine Gabe von 0,0065 mg getötet wurde, wenn als Lösungsmittel dünner Gummischleim verwendet wurde, und auch diese Gabe noch überstand, wenn sie in dickem Gummischleim gelöst eingespritzt wurde.

*Taxin, das Alkaloid der Eibe,* haben Thorpe und Stubbs[3]) aus im Herbste gesammelten Blättern von Taxus baccata durch 5—6-tägiges Digerieren mit 1 %iger Schwefelsäure extrahiert. Es wurde aus dem Ätherextrakte in sehr feinen glitzernden Kriställchen erhalten. Mit Goldchlorid entstehen zwei Salze von den Formeln: $C_{37}H_{52}NO_{10}HAuCl_4$ (Schmp. 72,5° C.) und $C_{37}H_{52}NO_{10}AuCl_3$ (Schmp. 132—134° C.). Taxin verändert sich sehr leicht. Bei Einwirkung verdünnter Säuren entstehen mindestens zwei Substanzen.

Unter dem Namen *Theocin* bringen die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[4]) ein syntetisch dargestelltes *Theophyllin,* 1,3-Dimethylxanthin in den Handel.

*Theophyllin* wird auch von der Firma C. F. Boehriger & Söhne in Mannheim-Waldhof syntetisch dargestellt[5]).

*Bei der hydrolytischen Spaltung des Veratrins* entsteht ein basischer Körper und eine Säure, die nach der Ansicht verschiedener Forscher entweder Methylkrotonsäure (Tiglinsäure) oder An-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 41. 2) Amer. Pharm. J. 74, 283.
3) Chem.-Ztg. 1902, 584. 4) Pharm. Ztg. 1902, 866.
5) Ebenda 1902, 905.

gelikasäure sein soll. Ahrens erklärte den Fall so, daß zunächst Angelikasäure gebildet werde, die sekundär in Tiglinsäure übergehe. Zur Entscheidung dieses Zweifels löste Horst[1]) 100 g Veratrin in 500 g Alkohol, leitete eine Stunde lang Salzsäuregas ein und digerierte 24 Stunden. Beim Versetzen mit dem dreifachen Volumen Wasser entstand keine Trübung. Die Mischung wurde destilliert und das Destillat gab mit Wasser eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit Öltropfen ausschieden. Der Körper wurde über Natriumsulfat entwässert und destilliert. Der Siedepunkt 151—152° C. wies auf Tiglinsäureäthylester hin. Auch die Elementaranalyse stimmte. Nach dem Verseifen wurde Tiglinsäure mit dem Schmelzpunkte 62—63° C. erhalten. Ferner wurde Angelikasäure vom Schmelzpunkte 44—45° C. in Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas esterifiziert unter denselben Bedingungen, die vorher beim Veratrin eingehalten waren. Es konnte aber nur Angelikasäureäthylester erhalten werden. Hieraus folgt, daß bei der Spaltung des Veratrins die Tiglinsäure direkt entsteht.

Mitteilungen über das *Yohimbin* machte P. Siedler[2]). Die vom Verf. gefundenen Analysenresultate stimmen mit den von Spiegel angegebenen Werten nicht überein und die weiteren Untersuchungen führen den Verf. zu dem Schlusse, daß das bisher als einheitliche Verbindung angesehene Yohimbimin hydrochloricum entweder noch ein zweites Alkaloïd mit geringerem Kohlenstoffgehalt und stark reduzierender Eigenschaft enthält, oder daß das Salz das Hydrochlorid eines Umwandlungsproduktes der ursprünglichen Base ist. In der Rinde finden sich mindestens 4 verschiedene Alkaloïde über deren Trennung der Verf. später berichten will.

Die von Siedler gemachten Angaben über das *Yohimbin* sucht Spiegel[3]) durch theoretische Betrachtungen zu wiederlegen, indem er annimmt, daß das Siedlersche freie Yohimbin die Anhydrobase, das Hydrochlorid aber das Salz der wasserhaltigen Base sei, während sein Yohimbinhydrochloricum als das Salz der Anhydrobase und das freie Yohimbin als die wasserhaltige Base anzusehen sei.

*Über das Yohimbin;* von P. Siedler und C. Winzheimer[4]). Verff. halten die von Spiegel gemachten Einwendungen gegen die von Siedler mitgeteilten Untersuchungsergebnisse für unbegründet.

*Eine Vergleichung des Yohimbins mit dem Cokaïn* haben C. Arnold und M. Behrens[5]) vorgenommen, da das salzsaure Yohimbin, wie es als Aphrodisiakum in den Handel gelangt, auf der Zunge ganz ähnliche Erscheinungen hervorruft wie das Cokaïn. Es wurden dabei zwar einige Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten gefunden, im Übrigen aber dargethan, daß wir es zweifellos mit zwei verschiedenen chemischen Körpern zu thun haben. Die gebräuchlichen Farbenreaktionen der Alkaloïde gaben allerdings

1) Chem.-Ztg. 1902, 334. 2) Naturforscherver. Karlsbad 1902. Apoth.-Ztg. 1902, 673. 3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 272. 4) Ebenda 276. 5) Chem.-Ztg. 1901, 1083.

weder mit Yohimbin, noch mit Cokaïn, noch mit Ekgonin wahrnehmbare Reaktionen.

## *6. Glykoside und Bitterstoffe.*

*Untersuchung über Glykoside in Verbindung mit dem Stoffwechsel der Pflanze;* von Th. Weevers[1]). Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Glykosidmenge in der Pflanze zur Zeit der Entwickelung konstant bleibt, und wenn dies nicht der Fall ist, welche Ursachen der Veränderung zu Grunde liegen. Als Untersuchungsobjekte dienten in erster Reihe Salixarten mit einem großen Salicingehalte, besonders Salix purpurea, und zwar die Zweige, Blätter, Knospen und Kätzchen. Zunächst zeigte sich, daß der Gehalt an Salicin beim langsamen Trocknen um etwa 25 % zurückging. Der größte Verbrauch an Salicin zu der Zeit fand statt, als die Knospen sich zu entfalten begannen. Dasselbe spaltet sich nach Ansicht des Verf. unter der Einwirkung einer Zymase in Glykose und Catechol mit Saligenin als Zwischenstadium. Hierdurch würde die Hypothese Pfeffers gestützt: „Vielleicht dienen die esterartigen Verbindungen der Kohlenhydrate mit Phenolkörpern zur Herstellung von schwer diosmierenden Verbindungen, bei deren Spaltung im allgemeinen der Phenolkörper in der Zelle intakt verbleibt, um fernerhin wieder zur Bindung von Zucker benutzt zu werden". In jeder Zelle wird das Salicin gespalten, die Glykose wird in die grünen Pflanzenteile geführt, das Catechol bleibt in der Zelle und bindet stets neue Glykose zu Salicin. Glykose ist also als Transportstoff, Salicin als transitorischer Reservestoff zu betrachten. Obige Annahme wurde bestätigt dadurch, daß in 100 jungen Zweigen von 85 mm 21 mg Salicin und 2 mg Catechin, dagegen in 100 jungen Zweigen von 18 mm 28 mg Salicin und nur Spuren von Catechin gefunden wurden. Bei der Untersuchung von Aesculus Hippocastanum zeigte es sich, daß nach Inversion der Glykoside die Glykose sich erheblich vermehrte. Bei Gaultheria procumbens, welche das Glykosid Gaultherin (Spaltungsprodukt Methylsalicylat) enthält, nahm dasselbe während der Enwickelung der Blätter sowohl prozentisch als absolut zu, später prozentisch ab. In den vorjährigen Blättern war der Gehalt andauernd steigend. Bei Fagus silvatica kommt Methylsalicylat spurenweise in den Knospen kurz vor dem Aufbrechen vor, während des Aufbrechens auch in jungen Blättern und Sprossen und in vorjährigen Zweigen. Sobald die Blätter entfaltet sind, ist es vollständig verschwunden. Die Rolle, welche das Gaultherin zu spielen hat, ist nicht aufgeklärt.

*Die Zuckerbestandteile einiger Pflanzenglykoside* sind von Votocek und Vondrácek[2]) untersucht worden. Im Jalapin wurde d-Glykose, kristallisierte Rhodeose und wahrscheinlich auch Isorhodeose gefunden. Im Solanin ist die Methylpentose: Rhamnose

---

1) Pharm. Weekbl. 1902, No. 48. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 107.

enthalten, während die Hexose desselben Hydrazone gibt, die von den d-Glykose-Derivaten verschieden sind. Im Convallamarin wurde eine Hexose, deren Osazon bei 208° C. schmilzt, etwas Schleimsäure liefernder Zucker und eine Methylpentose gefunden, ebenso im Convallarin; die Methylpentose konnte aus Materialmangel nicht identifiziert werden.

Über Untersuchungen der *Agaricinsäure*, welche von Winzheimer ausgeführt wurden, berichtete P. Siedler[1]). Die reine Agaricinsäure enthält 1,5 Mol. Kristallwasser, welches durch Trocknen bei 100° entweicht. Chemisch ist die Agaricinsäure als eine Laktonsäure aufzufassen. Die sauren Salze sind in Wasser schwerlöslich. Aus der Lösung der neutralen Salze scheiden sich durch Einleiten von Kohlensäure die sauren Salze ab. Außer verschiedenen Salzen der Agaricinsäure wurden dargestellt das mono- und di-p-Phenetidid, der Dimethylester, Schmp. 62—62,5°, der Diäthylester, Schmp. 36—37° und eine bei 81° schmelzende Acetylverbindung.

*Agaricinsäuremono-p-phenetidid.* 33 Teile wasserhaltige oder 30 Teile wasserfreie Agaricinsäure werden mit 13,7 Teilen p-Phenetidin innig vermischt und unter Rühren auf 140—160° bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Die Schmelze wird in heißem Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der zur Überführung in das Natriumsalz berechneten Menge Natriumhydroxyd in alkoholischer oder konzentrierter wässeriger Lösung versetzt und eingedampft, bis das Produkt nach dem Erkalten leicht pulverisierbar ist. Der gepulverten Masse werden die keine Alkalisalze bildenden Produkte durch Extraktion oder durch Verreiben und Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, entzogen. Das zurückbleibende Natriumsalz wird in Wasser gelöst, nötigenfalls filtriert und das Agaricinsäuremonophenetidid durch Essigsäure oder Mineralsäuren gefällt. Es scheidet sich in Flocken ab, die bald in ein kristallinisches Pulver übergehen; dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Das Produkt stellt ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver dar und soll als solches, wie auch in der Form seiner Alkalisalze wie das Diphenetidid in der Therapie Verwendung finden. D. R.-P. 134981. J. D. Riedel-Berlin.

*Darstellung eines Agaricinsäuredi-p-phenetidids.* 2—2,5 Mol.-Gewichtsteile p-Phenetidin werden mit 1 Mol.-Gewichtsteil Agaricinsäure im offenen Gefäße oder unter Druck auf 140—160° erhitzt, und zwar am besten in einem indifferenten Gasstrome, bis die sich unter Wasserabspaltung vollziehende Reaktion beendet ist, was nach 1—2 Stunden der Fall ist. Zur Trennung des Agaricinsäurediphenetidids von den nebenbei entstehenden Produkten wird die bräunlichgelbe, beim Erstarren entstehende Schmelze mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge heißer hochprozentiger Essigsäure behandelt. Beim Erkalten kristallisiert das in kalter

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, 70.

Essigsäure wenig lösliche Agaricinsäurediphenetidid aus, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben. Durch Kristallisation aus Alkohol oder Benzol oder aus einem Gemisch von Benzol und Benzin wird das Diphenetidid vollständig gereinigt und als ein farb-, geruch- und geschmackloses, aus kleinen Nädelchen bestehendes Kristallpulver erhalten, das bei 150—151° schmilzt. Es ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in verschiedenen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Produkt vereinigt die antipyretische Wirkung des p-Phenetidins mit der schweißtreibenden Wirkung der Agaricinsäure und soll aus diesem Grunde in der Therapie Verwendung finden. D. R.-P. 130073. J. D. Riedel, Berlin.

*Über eine Pseudo-Agaricinsäure;* von Adrian und Trillat[1]). Über die aus dem Lärchenschwamm gewonnene Agaricinsäure findet man sich vielfach widersprechende Angaben. Fleury fand für die Säure die Formel $C_{16}H_{28}O_5$ und den Schmp. 145,7°. Nach Thaerner hat dieselbe die Zusammensetzung $C_{13}H_{30}O_2$ und den Schmp. 69,5° C.; nach Hofmeister liegt ihr Schmp. bei 138°, nach Körner zwischen 141 und 142°. Beim Behandeln des grob gepulverten Lärchenschwammes mit siedendem Alkohol von 95° und Ausschütteln des alkoholischen Extraktes mit heißem Benzin erhielten die Verff. eine kristallische Masse, welche nach wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol die Zusammensetzung $C_{39}H_{60}O_6$ zeigte. Bei der Destillation des Produkts mit Ätzkali wurden in der Hauptsache zwei Körper erhalten, von denen der eine eine zwischen 180 und 190° siedende Fettsäure darstellte, während der andere als eine neutrale aromatische Verbindung erkannt wurde. Rauchende Salpetersäure führte das Produkt in eine in Wasser unlösliche Nitroverbindung über, die sich bei langsamem Erwärmen bei 50° zersetzt, bei raschem Erhitzen aber erst bei 100° C. schmilzt. Das Nitroderivat ist in Alkalien unlöslich, es läßt sich reduzieren und diazotieren. Durch Kopulierung mit β-Naphtolsulfosäure erhält man aus dem Nitroderivat einen rotbraun färbenden Farbstoff. Das ursprünglich gewonnene Produkt schmilzt nach dem Trocknen bei 258° (korr.). Setzt man das Präparat mehrere Tage lang der feuchten Luft aus, so wird der Schmelzpunkt auf 240° erniedrigt. Dieser Körper kann demnach nicht mit der von früheren Forschern als Agaricinsäure bezeichneten Verbindung, deren Schmp. als zwischen 69,5° und 142° liegend angesehen wird, identisch sein. Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich hingegen sehr leicht in Salzsäure und heißer Natronlauge. Er löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine Gelbfärbung, auf Zusatz von Wasser wird er aus der Lösung von Schwefelsäure unverändert abgeschieden. Fügt man zu der Lösung in Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure hinzu, so tritt eine orangerote Färbung auf. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Körper

---

4) Journ. Pharm. et Chim. 1901, No. 3.

weiße Plättchen, die sich schwer in Wasser, aber leicht in Schwefelsäure lösen, bei 175° zusammensintern und sich bei etwa 185° zersetzen. Der Körper kann auf Grund dieser Untersuchungen nicht als eine Säure angesprochen werden. Eine physiologische Wirkung wohnt ihm nach Untersuchungen von Bardet nicht inne.

*Darstellung eines Aloinderivates.* D. R.-P. No. 134987 von Dr. **Eugen Seel** in Stuttgart. Wenn man auf 1 T. Aloin nicht weniger als 3 und nicht wesentlich mehr als 5 T. Persulfat (z. B. Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat u. dergl.) in der Wärme einwirken läßt, so gelangt man zu einem neuen einheitlichen Aloinderivat, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein hydriertes Methyltrioxyanthrachinonoxyd ist. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, wirkt dieser neue Körper zwar etwas schwächer abführend als das Aloin, weist dagegen vor demselben den äußerst wichtigen Vorzug auf, daß er dessen bekannte schädliche Nebenwirkungen, insbesondere solche auf die Nieren, nicht mehr zeigt [1]).

*Über die Aloine;* von E. **Léger** [2]). Reines Barbaloin zeigt die Klungesche Kupraloinreaktion nicht. Diese Reaktion kommt vielmehr dem Isobarbaloin zu. Während selbst Spuren von Isobarbaloin mit dem Klungeschen Reagens eine intensive rotviolette Färbung erzeugten, verhielt sich ein siebenmal aus Methylalkohol umkristallisiertes Barbaloin diesem Reagens gegenüber völlig indifferent. Da das Klungesche Reagens demnach das Isobarbaloin bedeutend rascher oxydiert, als das Barbaloin, so kann man letzteres leicht durch eine Behandlung mit dem genannten Reagens von beigemengtem Isobarbaloin befreien. Zu diesem Zweck löst man 10 g kristallisiertes Barbaloin in 100 ccm 15 %iger Kochsalzlösung, bringt diese Lösung auf das Wasserbad, versetzt sie mit 5 ccm gesättigter Kupfersulfatlösung, erhitzt die rotgewordene Flüssigkeit weiter 10 Minuten und läßt erkalten. Man filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab, wiederholt ev. dieses Verfahren so oft, bis die Klungesche Reaktion ausbleibt und kristallisiert das Barbaloin aus Methylalkohol um. — Das auf diese Weise gewonnene reine Barbaloin besitzt eine hellere Farbe, als das mit Isobarbaloin verunreinigte, gibt, wie bereits erwähnt, die Klungesche Reaktion nicht und wird erst in der Hitze durch Salpetersäure rot gefärbt. Das aus dem reinen Barbaloin dargestellte Trichlorbarbaloin $C_{16}H_{13}O_7Cl_3 . 1^1/_2 H_2O$, klinorhombische Prismen, besitzt andere Winkel, das reine Triacetyltrichlorbarbaloin einen anderen Schmp. (164,8°), wie das unreine Produkt (152—153°) und das reine Tribrombarbaloin $C_{16}H_{13}O_7Br_3 . 3 H_2O$ — die bisher unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist Tribromisobarbaloin — kristallisiert aus 60-%igem Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln. Zur Gewinnung der Aloine der Kapaloe extrahierte Verf. eine konz. methylalkoholische Lösung derselben 4- bis 5mal mit Chloroform, verdampfte letzteres, nahm den Rückstand mit wenig Chloroform und absolutem Alkohol wieder auf und überließ die sirupöse Lösung der freiwilligen Kri-

1) Pharm. Ztg. 1902, 848. 2) Compt. rend. 131, 55—58.

stallisation. Gereinigt wurden die erhaltenen Kristalle durch Umlösen aus Methylalkohol. Die Ausbeute betrug etwa 6 %. Das in den ersten Kristallisationen abgeschiedene Aloin war, wie die nähere Untersuchung ergab, identisch mit dem reinen Barbaloin. — Über ein von den bekannten Aloinen verschiedenes Aloin der Kapaloe wird Verf. später berichten.

*Über einige Anthrachinonderivate, erhalten durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die Aloine und deren Halogenderivate;* von E. Léger[1]). Barbaloin und Isobarbaloin gehen bei der Einwirkung von $Na_2O_2$ in ein und dasselbe, bereits von Tschirch und Oesterle beschriebene Aloëemodin über. Obgleich dieser Körper die Zusammensetzung eines Trioxymethylanthrachinons besitzt, gelang Oesterle nur die Darstellung eines Diacetylderivates. Unterwirft man aber das Tetrachloremodin der Acetylierung, so erhält man ein Triacetylderivat, wodurch die Existenz dreier OH-Gruppen auch in dem chlorfreien Emodin bewiesen ist. Letzteres kann daher als Methylisoxychrysazin bezeichnet und durch die Formel I ausgedrückt werden, in der zwar die Stellung der Substituenten noch nicht völlig sicher gestellt ist. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht dieses Aloëemodin (Methylisoxychrysazin) in einen bei 208,7° (korr.)

I. (CO, OH oben; OH, $CH_3$ seitlich; CO, OH unten) II. (CO, $OCH_3$ oben; OH, $CH_3$ seitlich; CO, OH unten)

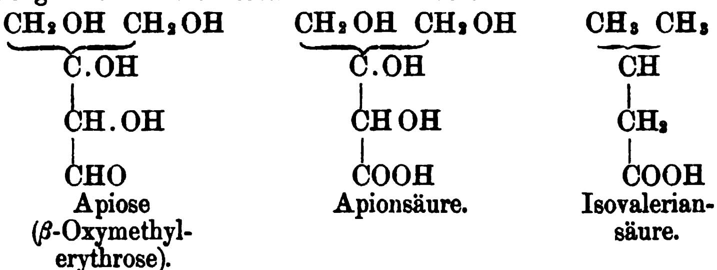
schmelzenden Kohlenwasserstoff über, der durch $CrO_3$ zu Anthrachinonkarbonsäure oxydiert wird. Chlorbarbaloin und Chlorisobarbaloin liefern bei der Einwirkung von $Ca_2O_2$ bei Wasserbadtemperatur Tetrachlormethylisoxychrysazin $C_{15}H_6O_5Cl_4$, feine orangerote, wasserhaltige, wenig lösliche Nadeln aus Methylalkohol, die zwischen 228 und 231° (korr.) schmelzen. Das Triacetylderivat kristallisiert aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 270—271° (korr.). Das entsprechende Tetrabrommethylisoxychrysazin $C_{15}H_6O_5Br_4$, welches bei der Einwirkung von $Na_2O_2$ auf das Brombarbaloin entsteht, bildet zinnoberrote Nadeln (aus Methylalkohol), die bei 264—266° (korr.) schmelzen. Das Produkt der Einwirkung von $Na_2O_2$ auf Nataloin und Homonataloin, $C_{16}H_{12}O_5$, kristallisiert aus Methylalkohol in langen, orangegelben, wasserfreien Nadeln vom Schmp. 238° (korr.), die sich in Alkalien mit orangegelber, in konzentrierter $H_2SO_4$ mit schön violetter Farbe lösen. Es wird vom Verf. vorläufig als Methylnataloëemodin (II) bezeichnet. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert dieser Körper einen in grünlich reflektierenden Blättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoff und beim Erhitzen mit HCl auf 170° eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$ (?), die Verf. Nataloë-

1) Compt. rend. 134, 1111—13.

emodin nennt und die aus Methylalkohol in langen, wasserhaltigen, tief orangeroten Nadeln vom Schmp. 220,5° (korr.) kristallisiert. Mit konzentrierter $H_2SO_4$ giebt dieses Nataloëemodin eine johannisbeerrote, mit Natronlauge eine violette Färbung. Gleichzeitig mit dem Methylisoxychrysazin bilden sich bei der Einwirkung von $Na_2O_2$ auf die Aloine Körper, welche die Eigenschaften der Pentosen besitzen und insbesondere optisches Drehungsvermögen zeigen.

Aus den Untersuchungen von E. Vongerichten[1]) über *Apiin und Apiose* ergibt sich, daß ersterem nicht die ihm bisher beigelegte Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$, sondern $C_{26}H_{28}O_{14}$ zukommt. Das Apiin ist linksdrehend, nicht rechtsdrehend wie in der Literatur angegeben wird. Es wird weder durch Emulsin noch durch Hefe oder Hefeauszug gespalten. Die bei der Spaltung des Apiins mit $^1/_2$—1-$^0/_0$iger Schwefelsäure entstehende Pentose, die Apiose $C_5H_{10}O_5$, ist mit den bekannten Pentosen nicht identisch. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung: $C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O = C_5H_{10}O_5$ (Apiose) $+ C_{21}H_{20}O_{10}$ (Glukoseapigenin). Letzteres wird beim Kochen mit Salzsäure in Glukose und Apigenin gespalten. — Im Petersilienkraut ist, wie Verf. nachgewiesen hat, noch ein zweites Glukosid enthalten, welches mit dem Apiin in nächster Beziehung steht. Demselben ist die Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$ beizulegen.

Weitere Untersuchungen der *Apiose,* welche E. Vongerichten[2]) ausführte, haben folgendes Resultat ergeben. Die Apiose ist eine Pentose, sie nimmt jedoch unter diesen eine Ausnahmestellung ein, sie liefert weder Furfurol, noch zeigt sie die Phloroglucinreaktion. Bei der Oxydation mit Brom liefert die Apiose eine Tetroxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_6$, die von den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung verschieden ist und vom Verf. als Apionsäure bezeichnet wird. Beim längeren Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure geht sie in die Isovaleriansäure über:



Apiose (β-Oxymethyl-erythrose). Apionsäure. Isovaleriansäure.

Die Apionsäure wurde bis jetzt nur in Gestalt eines farblosen Sirups erhalten, der nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Das Strontiumsalz hatte die Zusammensetzung $(C_5H_9O_6)_2Sr$. Die durch Reduktion der Apionsäure mit Phosphor und Jodwasserstoff erhaltene Säure der Formel $C_5H_{10}O_2$ erwies sich als Isovaleriansäure.

Das von Merck aus der Mutterlauge der Santonindarstellung isolierte *Artemisin* unterscheidet sich nach den Untersuchungen von

1) Liebigs Ann. 1901, 318 121. 2) Ebenda 1902, 321, 71.

Bertolo[1]) vom Santonin durch den Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff. Es bildet farblose, bei 200° C. schmelzende Säulen und löst sich in Alkohol im Verhältnis 1:3 und im warmen Wasser im Verhältnis 1:60. Die Substanz wird durch das Licht gelb gefärbt, jedoch schwächer als Santonin. Die alkoholische Lösung 1:10 zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -84{,}3°$. Gegen einige Reagentien verhält er sich wie Santonin. Durch langes Kochen mit Natriumkarbonatlösung gibt er das entsprechende Salz und mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin das betreffende Monoxim bezw. Hydrazon. Artemisin enthält demnach, wahrscheinlich wie Santonin, eine Laktongruppe.

*Über das Artemisin* berichteten M. Freund und L. Mai[2]). Das Artemisin $C_{15}H_{18}O_4$ ist gleich dem um ein Sauerstoffatom ärmeren Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ ein Lakton. Es löst sich bei Erwärmen in wässerigen Alkalien und Baryumhydroxydlösung unter Bildung der entsprechenden Salze einer einbasischen Säure. Die Lösung des Baryumsalzes gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von artemisinsaurem Silber $C_{15}H_{19}O_5 . Ag$, welches in heißem Wasser löslich ist und daraus mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisiert. Artemisinsäure-Methylester $C_{14}H_{19}O_3 . CO_2 . CH_3$ wird aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl im Druckrohr bei 100° und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Beim Erwärmen mit wässeriger Salzsäure wird Artemisin zurückgebildet.

*Beitrag zur Kenntnis des Artemisins;* von Paul Horst[3]). Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die Oxydationsprodukte des Artemisins eingehender zu untersuchen. Das Artemisin wurde bei gewöhnlicher Temperatur in 10%iger wässeriger Kalilauge gelöst, darauf mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung behandelt, filtriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach geringem Eindampfen der Kristallisation überlassen. Die gelblichen Kristalle wurden in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt und das Filtrat mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach 24stündigem Stehen schieden sich farblose prismatische Kristalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 179—181° schmolzen, sich leicht in Alkohol, dagegen schwer in Wasser und Äther lösten. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{14}H_{18}O_4$. Das Oxydationsprodukt ist eine Säure, die Verf. Arteminsäure nennt. Nebenher konnten noch andere Oxydationsprodukte, namentlich flüchtige Fettsäuren nachgewiesen werden.

*Zur Darstellung von Cantharidin* aus dem in Japan einheimischen Insekt Epicauta Gorhami Mars empfiehlt Puran Sing[4]) folgendes Verfahren, welches sowohl zur fabrikmässigen Darstellung, als auch zur quantitativen Ermittlung des Körpers in den Canthariden sich sehr gut eignen soll. Dasselbe beruht auf der von Nagai und dem Verf. gemachten Beobachtung, daß Natriumcantharidat

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 353.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 3717. 3) Chem.-Ztg. 1902, 203.
4) Journ. of the Pharm. Soc. of Japan 1902, Vol. 239; d. Pharm. Ztg. 1902, 877.

sich unzersetzt in kalter Alaunlösung löst und auch beim Erhitzen einer solchen verdünnten Lösung unzersetzt bleibt, während aus konzentrierten Lösungen beim Erhitzen reines Cantharidin kristallinisch abgeschieden wird. Man verseift 100 g Canthariden mit 2 g Natronhydrat und so viel Wasser, daß eine Paste entsteht. Diese wird getrocknet und mit Alaunlösung extrahiert, bis kein Natriumcantharidat in dem Rückstand mehr vorhanden ist. Dampft man dann die vereinigten, dünnen Lösungen ein, so scheidet sich ein basisches Aluminiumsalz und reines Cantharidin aus, welch letzteres leicht abgetrennt und, wenn nötig, durch Umkristallisieren nochmals gereinigt werden kann. Sing erhielt auf diese Weise ein Cantharidin, welches bei 212° schmilzt.

St. v. Kostanecki und J. Tambor[1]) untersuchten das *Catechin*, über dessen Formel die Angaben abweichen, von neuem. Sie geben dem wasserfreien Catechin die Formel $C_{15}H_{14}O_6$, dem wasserhaltigen $C_{15}H_{14}O_6 + 4 H_2O$. Pentaacetylcatechin $C_{15}H_9O(O.C_2H_3O)_5$ erhielten sie durch Acetilierung des Catechins mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in derben Säulen. Catechintetramethyläther $C_{15}H_9O(OH)(OCH_3)_4$ wurde erhalten, indem eine alkoholische Lösung von Catechin mit Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd versetzt und der gebildete Tetramethyläther durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er schöne, weiße, bei 142—143° schmelzende Nadeln. Monoacetyl-Catechintetramethyläther $C_{15}H_9O(O.C_2H_3O)(OCH_3)_4$ wird erhalten durch kurzes Kochen des Tetramethyläthers mit Essigsäureanhedryd und entwässertem Natriumacetat. Kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln, die bei 92—93° schmelzen.

*Über Cetrarsäure;* von O. Simon[2]). Verf. hat die Cetrarsäure, den wirksamen Bestandteil des isländischen Mooses, einer eingehenden Untersuchung unterworfen und hat festgestellt, daß die Säure die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ besitzt und als zweibasische Säure aufzufassen ist. Von den Salzen der Cetrarsäure konnten die sauren kristallinisch erhalten werden, während die neutralen Salze zu leicht löslich waren. Auch mit Pyridin, Picolin und Chinolin liefert die Cetrarsäure Salze. Mit primären Aminen gibt die Cetrarsäure unter Austritt von Wasser kristallisierte Verbindungen. Dargestellt wurden von diesen das Anilid und p-Toluidid. Mit Methylamin wurde eine Verbindung erhalten, welche entsteht, indem 1 Mol. Cetrarsäure mit 2 Mol. Methylamin unter Abspaltung von 1 Mol. $H_2O$ reagiert. Der Monomethylester wird erhalten durch Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Natriummethylat. Mit Anilin liefert der Ester unter Austritt von Wasser ein Anilid, ferner reagiert er mit Phenylhydrazin. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht der Benzoyl-Cetrarsäuremethylester. Ferner wurde noch untersucht die Einwirkung von Diazobenzolsulfat und von Phenyl-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 1867.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 521.

hydrazin auf die Cetrarsäure. Durch Spaltung der Cetrarsäure wurde Orcin erhalten. Außer der Cetrarsäure enthält das isländische Moos noch Fumarsäure. Die von Hesse angenommene Protocetrarsäure wurde zwar auch erhalten, dieselbe ist aber als ein Spaltungsprodukt der Cetrarsäure anzusehen. Letztere ist der Methyläther der Protocetrarsäure.

*Verarbeitung von Digitalinum germanicum.* Um aus Digitalinum germanicum beide Glykoside, das Digitonin und das Digitalinum verum zu gewinnen, verfährt man nach H. Kiliani[1]) am besten folgendermaßen. Man löst Digit. germ. in der vierfachen Menge 95 %igen Alkohols unter schwachem Erwärmen, versetzt nach dem Erkalten mit ebensoviel Äther und läßt 24 Stunden in verschlossener Flasche stehen. Gießt die Lösung A von dem Niederschlag B ab, dunstet erstere zur Sirupkonsistenz ein, spült mit der anderthalbfachen Menge Wasser in eine passende Flasche, füllt diese bis zum Stöpsel mit Äther, schwenkt kurze Zeit um und läßt einige Tage ruhig stehen. Der Äther nimmt harzige Verunreinigungen etc. weg, er wird abgehoben, durch neuen ersetzt und u. s. w., bis er farblos bleibt. In der wässerigen Lösung hat sich inzwischen das Digitalinum verum als Gallerte abgeschieden. Man läßt sie abtropfen, wäscht sie allmählich aus mit Wasser, dem 5 % Alkohol hinzugesetzt sind, trocknet sie sodann auf Thon und kristallisiert das Digit. verum aus 95 %igem Alkohol um. (Im Filtrate von dem rohen Digit. verum ist das Digitaleïn enthalten.) Zu dem Niederschlag B gibt man doppelt soviel 85 %igen Weingeist, als Digit. german. in Arbeit genommen wurde, erwärmt bis zur Lösung im Wasserbade, gießt in eine Schale und läßt vor Verdunstung geschützt 48 Stunden stehen, wobei das Digitonin reichlich auskristallisiert. Sättigt man die Mutterlauge vorsichtig mit Äther, so liefert sie innerhalb etwa 8 Tagen noch eine Kruste von krist. Digitonin. Durch Umkristallisieren wird das Digitonin gereinigt.

H. Kiliani und B. Merck[2]) berichteten über *Digitogenin und Digitogensäure.* Zur Darstellung des Digitogenins wird Digitonin mit Alkohol und Salzsäure im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Digitogenin in prächtigen Warzen aus, wird abgesaugt und unter Zusatz von Blutkohle aus 95 %igem Alkohol umkristallisiert. Beim langsamen Erkalten scheidet es sich in glänzenden, schmalen Blättern aus. Digitogensäure wird am besten dargestellt durch Oxydation von Digitogenin mittelst einer Mischung von Natriumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure. Sie wird aus Eisessig umkristallisiert. Durch Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wird sie acetyliert. Die Acetyldigitogensäure kristallisiert mit 1 Mol. Wasser, entsprechend der Formel $C_{30}H_{40}O_9 + H_2O$, in schönen Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Eisessiglösung erleidet die Digitogensäure zum Teil eine Spaltung, welche noch näher untersucht werden muß, zum Teil wird sie in eine metamere

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 3561. 2) Ebenda 1901, 34, 3563.

$\beta$-Digitogensäure verwandelt. Die Verff. fanden ferner, daß die Digitogensäure schon beim Erhitzen in verdünnter neutraler Lösung (gelöst in der entsprechenden Menge $^1/_{10}$ Normalkalilauge) völlig verändert wird. Einerseits wird sie hierbei ebenso gespalten, als wenn sie nach Kiliani mit einem Überschuß von Lauge gekocht wird (Bildung von Digitosäure $C_{27}H_{44}O_7$), andererseits verwandelt sie sich wieder in die $\beta$-Form; sie ist demnach eine sehr labile Verbindung.

*Ein cyanogenes Glykosid, Dhurrin,* haben Dunstan und Henry[1]) in der Moorhirse, Sorghum vulgare, entdeckt. Die Pflanze wird in den Tropenländern als Futterkorn angebaut, die jungen Pflanzen sind aber für Tiere höchst schädlich. Wenn man sie mit Wasser zerreibt, findet man in der Lösung einen Gehalt an Cyanwasserstoffsäure bis zu 2 % der getrockneten Pflanze. Die Cyanwasserstoffsäure ist in der Pflanze nicht fertig vorgebildet, da man sie durch Auslaugen mit heißem Wasser oder Alkohol nicht erhält. Ihre Bildung beruht auf der Wirkung eines Fermentes, wahrscheinlich des Emulsins, auf ein cyanogenes Glykosid, das die Verff. aus den jungen Pflanzen abscheiden konnten. Es leitet sich vom p-Oxymandelsäurenitril durch Vereinigung mit dem Reste eines Moleküls Dextrose ab. Die Formel ist $C_{14}H_{17}O_7N$. Durch Emulsin oder verdünnte Salzsäure entsteht p-Oxybenzaldehyd, Dextrose und Cyanwasserstoffsäure. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht Ammoniak und Dhurrinsäure, $C_{14}H_{18}O_9$, aus der sich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure p-Oxymandelsäure und Dextrose bilden.

W. Zopf[2]) liefert weitere Beiträge zur Kenntnis der *Flechtenstoffe.* Pertusaria amara. Das vom Verf. schon früher aus dieser Flechte isolierte Pikrolichenin ist eine Säure und deshalb als Pikrolicheninsäure $C_{40}H_{52}O_{10}$ zu bezeichnen. Sie schmilzt bei 178°, ist in Alkali löslich und kann daraus durch überschüssige Salzsäure wieder abgeschieden werden. Haematomma Coccineum, von der Rinde alter Eichen gesammelt, enthielt Atranorsäure und Zeorin, dagegen keine Spur von Usninsäure. Parmelia glomellifera, teils von Sandstein am Harz, teils von Granitblöcken im Riesengebirge gesammelt, enthielt als Hauptbestandteil Glomelliferin, welches aus Benzol in feinen weißen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen kristallisiert. Beim weiteren Eindampfen der benzolischen Mutterlauge wurde eine neue Flechtensäure, die Glomellsäure erhalten vom Schmp. 123—124°. Beim langsamen Umkristallisieren aus Chloroform entstehen sehr schön ausgebildete kurze dicke Platten und Prismen. Parmelia olivetorum enthält eine farblose, in feinen Nädelchen kristallisierende Säure, die Olivetorsäure vom Schmp. 141—142°. Sie ist in kaltem Äther außerordentlich leicht löslich und färbt sich mit einer Lösung von Baryumsuperoxyd erst zitronengelb, dann spangrün. Aus Parmelia perlata, von Porphyr gesammelt, wurde neben Atranorsäure eine zweite Flechtensäure, die

1) Chem.-Ztg. 1902, 504. 2) Liebigs Ann. Chem. 1902, 321, 37

Imbrikarsäure erhalten, welche bereits früher aus Parmalia Cocarmensia isoliert wurde.

*Über die Darstellung des Gentiopikrins, des Glukosids der frischen Gentianawurzel;* von Em. Bourquelot und H. Hérissey[1]. Nach folgendem Verfahren erhielten die Verff. aus 22 kg frischer Enzianwurzel rund 250 g kristallinisches Gentiopikrin. — Man erhitzt in einem Kolben von etwa 3 l Fassungsvermögen 2 l 95 %igen Alkohols auf dem Wasserbade zum Sieden, zerschneidet 1 kg frischer Enzianwurzel in kleine Stücke und wirft diese in den siedenden Alkohol, verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler, kocht eine halbe Stunde lang, läßt erkalten und preßt aus. Man destilliert darauf den Alkohol ab, digeriert den schwach sauren Rückstand mit etwas Calciumkarbonat, läßt 12—15 Stunden absitzen, filtriert und dampft das Filtrat zur Sirupkonsistenz ein. Man überläßt diesen Rückstand, der ungefähr 120 g beträgt, der Kristallisation, die durch Einsäen von Gentiopikrinkristallen beträchtlich beschleunigt werden kann. Man sammelt die Kristallmasse und trocknet sie über $H_2SO_4$. Das so gewonnene, rohe Gentiopikrin ist eine hellgelbe, schwammige Masse, die man in der Weise reinigt, daß man sie in einem Gemisch gleicher Teile von 95 %igem Alkohol und Chloroform löst, die Lösung ev. mit Tierkohle kocht und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet, worauf man das Ganze der Kristallisation überläßt. — Eine 2 %ige, wässerige Lösung der im Vakuum über $H_2SO_4$ getrockneten Kristalle zeigte bei 15—20° das spezifische Drehungsvermögen $\alpha[D] = -196°$.

*Über die Bestandteile der Kosoblüten* machte Lobeck[2]) folgende Mitteilungen. Das Merck'sche Handelspräparat Kosin, welches aus zitronengelben Nadeln vom Schmp. 142° C. bestand, konnte in $\alpha$-Kosin vom Schmp. 160° C., in zitronengelben Nadeln kristallisierend, und in $\beta$-Kosin vom Schmp. 120° C., das in gelben Prismen kristallisiert, getrennt werden. Verf. gibt die Zusammensetzung $C_{28}H_{30}O_7$ an. Das Protokosin und das Kosotoxin wurde aus ätherischem Kosoextrakt gewonnen. Das Protokosin bildet, aus Weingeist kristallisiert, kleine farblose, bei 176° C. schmelzende Kristalle von der Zusammensetzung $C_{29}H_{38}O_9$ und enthält zwei Methoxylgruppen. Kosotoxin, $C_{26}H_{34}O_{10}$, wurde nur als gelblichweißes, amorphes Pulver erhalten. Es enthält nur eine Methoxylgruppe; da aber alle anderen Kosokörper zwei Methoxylgruppen enthalten, so muß wahrscheinlich die Formel verdoppelt werden. Aus käuflichem Kosoextrakt wurde noch ein neuer Körper als gelblichweißes Pulver erhalten, das aus äußerst feinen mikroskopischen Nädelchen von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{18}O_{10})_n$ bestand. Der Körper ist in heißem Alkohol schwer löslich, in Ätzalkalien und Ammoniak mit rotbrauner Farbe leicht löslich. Er enthält auch Methoxyl.

Das *Limonin,* der Bitterstoff der Zitronen- und Apfelsinen-

1) Compt. rend. 131, 113—15. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 3.

kerne wurde von W. Peters und G. Frerichs[1]) von neuem untersucht. Die Verff. bestätigten die von C. Schmidt aufgestellte Formel $C_{22}H_{26}O_7$, während der von Schmidt angegebene Schmelzpunkt (244°) nicht richtig ist. Derselbe liegt vielmehr bei 275°, wie auch Paterno und Oglialoro angeben. In chemischer Hinsicht ist das Limonin sehr wenig reaktionsfähig. Methoxylgruppen sind nicht vorhanden, durch Alkalien wird es nicht verändert, ebenso ist es sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel.

Über das *Ononin* veröffentlichte F. v. Hemmelmayr[2]) eine eingehende Untersuchung. Die aus der Ononiswurzel dargestellte und bisher als Ononin bezeichnete Substanz läßt sich in eine Anzahl verschiedener Körper trennen, von denen bisher Ononin, Pseudoononin und Onon genauer studiert wurden. Das Onon $C_{29}H_{32}O_{12}$ ist das am schwersten lösliche Produkt, es besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Benzol selbst in der Hitze sich nur wenig lösen. Es schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird Zucker abgespalten, das Onon gehört also zu den Glykosiden. Das gleichzeitig amorphe Spaltungsprodukt ist noch nicht erkannt. Ononin $C_{25}H_{26}O_{11}$, fraktioniert umkrystallisiert, scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle aus, die bei 204° zu sintern beginnen und bei 210° geschmolzen sind. Bei der Behandlung mit Barytwasser wird es analog Hlasiwetz' Angabe in Ameisensäure und Onospin $C_{24}H_{26}O_{10}$ gespalten: $C_{25}H_{26}O_{11} + H_2O = CH_2O_2 + C_{24}H_{26}O_{10}$. Bei längerer Einwirkung von Barytwasser geht aber die Zersetzung weiter, indem das Onospin in Zucker und Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$ gespalten wird: $C_{24}H_{26}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_5$. Dieselbe Spaltung erleidet das Onospin unter dem Einflusse verdünnter Säuren. Bei Einwirkung von verdünnten Säuren auf Ononin wurde — übereinstimmend mit Hlasiwetz — Zucker und Formononetin $C_{19}H_{14}O_5$ erhalten: $C_{25}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_{19}H_{14}O_5$, welches letztere durch Barytwasser gespalten wird in Ameisensäure und Ononetin. Pseudoononin wurde in kleiner Menge neben dem Ononin erhalten. Es bildete eine weiße, undeutlich kristallinische Masse vom Schmp. 206—210°, die aber aus mehreren Körpern besteht, welche bis jetzt nicht genügend charakterisiert werden konnten.

*Robinin*, welches seiner Zeit von Zwenger und Dronke[3]) aus den Blüten der Robinia pseudacacia isoliert wurde, hat Perkin von neuem untersucht. Er gibt der lufttrockenen Substanz die Zusammensetzung $C_{33}H_{38}O_{20} + 8\,H_2O$. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in Zucker und einen Farbstoff gespalten nach der Gleichung: $C_{33}H_{38}O_{20} + 4\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6$. Der Farbstoff $C_{15}H_{10}O_6$ ist identisch mit dem Kämpferol, welches sich als Monomethyläther, Kämpferid, in der Galangawurzel vorfindet und als Glykosid in Delphinium Consolida.

1) Arch. d. Pharm. 1902, 661. 2) Monatsh. f. Chem. 1902, 23, 133.
3) Chem.-Ztg. 1901, 399.

*Ricin.* M. Jacobi fand, daß sich das von E. Merck dargestellte, käufliche Ricin durch Einwirkung von Trypsin insofern reinigen läßt, als die dem Präparate anhängenden Eiweißkörper hierbei völlig abgespalten werden. Das gereinigte Ricin bewahrt seine typische Giftigkeit, sowie sein Agglutinationsvermögen für rote Blutkörperchen vollständig [1]).

*Scutellarin* nennen Molisch und Goldschmiedt [2]) einen neuen Körper, der in Scutellaria altissima, sowie in allen anderen, bis jetzt untersuchten Scutellaria-Arten vorkommt. Auch in Galeopsis Tetrahit, sowie in Teucrium Chamaedrys wurde es aufgefunden, während eine Reihe anderer Labiaten ein negatives Ergebnis lieferte. Am meisten findet es sich in der Oberhaut der Laubblätter gedachter Pflanzen. Das Scutellarin $C_{21}H_{20}O_{12} + 2^1/_2 H_2O$ bildet hell strohgelb gefärbte, mikroskopische Nädelchen. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die beim Erwärmen in Rot übergeht. In wässerigen Laugen ist es mit tiefgelber Farbe leicht löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Beim Kochen mit 30—40 %iger Schwefelsäure wird es hydrolytisch gespalten, wobei Scutellareïn $C_{15}H_{10}O_6$ gebildet wird. Neben dem Scutellarin wurden aus dem wässerigen Auszuge von Scutellaria altissima eine bei 133° schmelzende und eine bei 190—200° sublimierende Säure isoliert. Erstere erwies sich als Zimtsäure $C_9H_8O_2$, die bisher nicht in vielen Pflanzen aufgefunden worden ist. Die zweite Säure wurde als Fumarsäure $C_4H_4O_4$ erkannt. Die Verff. werden nach Beschaffung größeren Materials ihre Untersuchung ausgedehnter fortsetzen.

## 7. *Farbstoffe.*

*Zur Chemie des Chlorophylls;* von L. Marchlewski [3]). Für die nahe chemische Verwandtschaft des Chlorophylls und des roten Blutfarbstoffs sprechen folgende Tatsachen: 1. Die empirischen Formeln des Phylloporphyrins und des Hämatoporphyrins sind sehr ähnlich; 2. die Absorptionsspektra der beiden genannten Körper sind äußerst ähnlich, nahezu identisch; 2. das Verhalten der beiden gegenüber Brom und Salpetersäure ist ganz analog; 4. wie Hämin und Hämatoporphyrin, so liefert auch ein einfacher Abkömmling des Phyllocyanins unter dem Einflusse von Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphonium dieselbe Base, das Hämopyrrol, welches sich leicht zu Urobilin oxydiert. Verf. studierte jetzt die Oxydation des Phylloporphyrins mit Chromsäure und konnte feststellen, daß das Phylloporphyrin hierbei dieselbe Substanz liefert, wie Hämatin, Hämotoporphyrin oder Bilirubin, nämlich das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure $C_8H_8O_5$, dessen Silbersalz $C_8H_7Ag_3O_6 + {}^1/_2 H_2O$ dargestellt wurde. Ferner wurde Phyllocyanin der Reduktion mit Zinkstaub unterzogen. Das dabei er-

---

1) E. Mercks Bericht über 1901. 2) Monatsh. f. Chem. 1901, 22, 679.
3) Journ. prakt. Chem. 1902, 65, 161.

haltene Reduktionsprodukt war identisch mit Hämopyrrol. Das Hämopyrrol reagiert mit Isatin unter Bildung von Farbstoffen, und soll diese Reaktion noch weiter studiert werden.

C. A. Schunck[1]) hat seine Arbeiten *über die das Chlorophyll begleitenden gelben Farbstoffe und deren spektroskopisches Verhalten* fortgesetzt. In einer früheren Arbeit hatte der Verf. nachgewiesen, daß alle alkoholischen Auszüge von gesunden grünen Blättern zwei gelbe Farbstoffe enthalten: das Chrysophyll, welches sich aus den alkoholischen Auszügen kristallinisch abscheidet, und das Xanthophyll, das nach dem Behandeln dieser Auszüge mit Tierkohle in der Kälte in Form einer amorphen Substanz gewonnen wird. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche erstreckten sich im besonderen auf das alkoholische Extrakt der Blätter von Ficus Carica. Die nach dem Behandeln des Extrakts mit Tierkohle gewonnene gelbe Lösung zeigte vier, im Violett und Ultraviolett zwischen den Linien F und L liegende Absorptionsbänder. Durch fraktioniertes Schütteln dieser gelben Lösung mit sich steigernden Mengen von Schwefelkohlenstoff, bis schließlich durch denselben kein Farbstoff mehr aufgenommen wurde, Eindampfen dieser Lösungen, Aufnehmen der Rückstände mit Alkohol und optische Prüfung wurde eine Reihe von Spektren erhalten, die den Verf. zu der Annahme führten, daß die gelbe alkoholische Lösung eine Mischung von Chrysophyll und dem Farbstoff oder den Farbstoffen enthält, welche nach dem Behandeln derselben mit Schwefelkohlenstoff in dem Alkohol zurückbleiben und durch Einwirkung der Säure gebildet werden. Seine frühere Annahme, daß die vier Bandenspektren des alkoholischen Auszuges auf einen einzigen Farbstoff, der als Xanthophyll bezeichnet wurde, zurückzuführen sei, trifft daher nicht zu. Das Chrysophyll ist wahrscheinlich in den Blättern präexistierend vorhanden und entsteht nicht erst aus anderen Farbstoffen; es entspricht vielleicht dem orange Xanthophyll von Sorby.

A. Binz[2]) berichtete über die *Reduktion des Indigos in einem wasserfreien Medium.* Als Gesamtergebnis seiner Untersuchungen ergibt sich: 1. Beim Behandeln von Indigblau, welches in siedendem Naphthalin gelöst ist, mit wasserfreiem Zinkstaub bildet sich eine grüne Substanz, welche die Eigenschaften des Indigweißzinks, nicht die des Indigweiß zeigt. 2. Die das Indigweißzink enthaltende Masse gibt beim Behandeln mit Natronlauge Zinkhydroxyd und Indigweißnatrium. 3. Die Reaktion geht bei Abwesenheit von Feuchtigkeit vor sich; Einwirkung des Zinks auf das Naphthalin findet nicht statt. Es kann also kein Wasserstoff entwickelt werden, und das Entstehen von Indigweißzink läßt sich infolge dessen nicht durch primäre Bildung von Indigweiß und Absättigen desselben gegen Zinkoxyd erklären. Das Indigweißzink $C_{16}H_{10}N_2O_2Zn$ entsteht demnach höchstwahrscheinlich in der Weise, daß sich das

1) Proc. Roy. Soc. 1901, 474.
2) Journ. prakt. Chem. 1901, 63, 497.

Zink mit dem Indigblau vereinigt hat im Sinne der Gleichung: Indigblau + Zink = Indigweißzink.

H. Levinstein[1]) verglich die zur *künstlichen Darstellung von Indigo* bisher technisch verwandten Methoden und kritisierte ihre Aussichten im Konkurrenzkampf mit dem natürlichen Indigo. Bisher sind 4 Methoden praktisch erprobt worden und zwar 2 von Baeyer herrührende, welche von o-Nitrozimtsäure, bezw. o-Nitrobenzaldehyd ausgehen, ferner die Methoden von Heumann und von Sandmeyer. Die beiden ersten Methoden haben infolge der teueren Ausgangsmaterialien bisher keine Bedeutung erlangt. Weit wichtiger ist die Heumannsche Methode, nach welcher jetzt von der Badischen Anilin- und Sodafabrik künstlicher Indigo dargestellt wird. Als Ausgangsmaterial dient Naphtalin; dieses liefert mit Schwefelsäure Phtalsäure, diese mit Ammoniak Phtalimid. Mit Chlor und Alkali entsteht Anthranilsäure, aus dieser mit Chloressigsäure Phenylglykokoll-o-karbonsäure. Das Natriumsalz der letzteren gibt mit Natronlauge $\psi$-Indoxyl, aus welchem man mittelst Wasser und Luft den Indigo erhält. Die Heumannsche Methode bedeutet voraussichtlich keine ernste Gefahr, da der steigende Preis für Naphtalin das Verfahren verteuern wird. Dagegen kann die Sandmeyersche Methode größere Bedeutung erlangen. Bei dieser wird aus Anilin und $CS_2$ zunächst Thiokarbanilid, aus letzterem durch Einwirkung von KCN und Bleiweiß in wässriger Lösung das mit dem Hydrocyankarbodiphenylimid von Laubenheimer identische Nitril $C_6H_5.N=C\langle{}^{CN}_{NH.C_6H_5}$ dargestellt. Dasselbe wird durch Reduktion mit Schwefelammon in das betreffende Thioamid, letzteres durch konz. Schwefelsäure bei 90° in das $\alpha$-Anilid des Isatins,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ N = C.NH.C_6H_5 \end{array}$$

übergeführt, welches mit Schwefelammon Indigo liefert. Es hängt vom Preise des Cyankaliums ab, ob es gelingt, nach diesen Verfahren billig Indigo darstellen zu können. Nach Ansicht des Verf. scheint die Gefahr einer Verdrängung des natürlichen durch den künstlichen Indigo noch nicht bedenklich zu sein, da auf der einen Seite die Herstellung des künstlichen Indigo noch ziemlich schwierig und das Steigen der Preise der Ausgangsmaterialien hinderlich ist, während andererseits die stete Vervollkommnung in der Kultivierung und Ausnutzung der Indigopflanze den natürlichen Indigo verbilligen muß.

*Kolloidalen Indigo* hat Möhlau[2]) bei der Reinigung synthetischen Indigos durch Überführung in Indigweiß mittelst Natriumhydrosulfites erhalten. Der wieder oxydierte Indigo lieferte in einem gewissen Stadium beim Auswaschen mit Wasser eine intensiv blaue Lösung, die auf Zusatz von verdünnter Säure amorphes Indigblau abschied. Die Menge der erhaltenen kolloidalen Substanz war jedoch sehr gering. Bis zu 50 % der angewandten Indigomenge

1) J. Soc. Chem. Ind. 20 d. Chem. Centrbl. 2) Chem.-Ztg 1902, 944.

erhielt er nach Zusatz von Paals lysalbinsaurem Natrium zu der Hydrosulfitküpe und durch Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur durch Luft oder Wasserstoffperoxyd. Aus der Lösung scheiden Alkalien und Salze nur langsam, Säuren sofort amorphen Indigo aus. In der Färberei ist der kolloidale Indigo sehr gut zu verwenden, indem man die zu färbenden Fasern mit der Lösung durchtränkt, den Überschuß mechanisch beseitigt und das Gewebe u. s. w. dann durch verdünnte Säure gehen läßt.

*Über die Bildung des Purpurs* machte Dubris [1]) Mitteilungen. Der Farbstoff ist bei den Seetieren, die ihn liefern, nicht vorgebildet. Verf. hat die Purpurdrüsen von Musex brandaris mit Alkohol und Glycerin behandelt. Der Alkohol hebt die Wirksamkeit der purpurbildenden Substanz für eine Zeit lang; Wärme vernichtet sie ganz. In dem Glycerinzusatz finden sich unter dem Mikroskope eine Menge kleiner Körnchen, ähnlich denen, welche Verf. als „Vacuoliden" in den photogenen Organen von leuchtenden Tieren beschrieben hat. Es konnte aber weder durch ein saures, noch ein neutrales oder basisches Lösungsmittel aus dem Glycerinauszuge eine Spur einer aktiven Substanz isoliert werden. Also müssen jene Körner es sein. Sie sind ziemlich voluminös und gehen nicht durch Filtrierpapier; viele Zymasen verhalten sich aber ebenso. Verf. unterscheidet danach Makrozymasen und Mikrozymasen. Er schlägt für die Makrozymase des Purpurs den Namen „Purpurase" und für die lichtempfindliche Substanz „Purpurin" vor.

*Irispigment.* Das chemisch reine Irispigment des Ochsenauges stellt ein braunes, in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform unlösliches Pulver dar. Dieser den Melaninen angehörige Körper wurde von Nieden zur Tätowierung von Hornhautflecken benutzt. Hierbei wurde derart verfahren, daß man das Pigment in einer Reibschale mit etwas Wasser zu einer außerordentlich feinen, eben noch flüssigen Suspension verarbeitete, welche mit der Tätowiernadel in die zuvor geschaffenen Stichöffnungen verrieben wurde [2]).

## 8. *Eiweißstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.*

*Über den Bau des Eiweißmoleküls;* von F. Hofmeister [3]).

*Zur Kenntnis der aromatischen Gruppe der Eiweißmolekel* teilte Ducceschi [4]) mit, daß er bei der Behandlung der durch Zerkochen von Eiweiß aus Eiern, Blut, Hornsubstanz mit Salzsäure erhaltenen Aminosäuren mit salpetriger Säure und bei nachfolgender Reduktion Zimt- und Fumarsäure erhalten hat. Aus Tyrosin bildet sich Zimtsäure nicht, wahrscheinlich aber Phenylalanin, ein im Pflanzenreiche weit verbreiteter Eiweißbestandteil.

*Über den basischen Charakter der Proteïnmolekel* hat Osborne [5]) Untersuchungen mit folgenden Resultaten angestellt. Die Proteïne

1) Chem.-Ztg. 1902, 151. 2) E. Mercks Bericht über 1901.
3) Naturforscherversamml. 1902. Apoth.-Ztg. 1902, 669.
4) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 23. 5) Ebenda 1901, Rep. 300.

gehen infolge ihrer Basicität Ionenreaktionen mit den Säuren ein, mit denen sie echte Salze bilden. Proteïnstoffe, die leicht sauer oder neutral reagieren, sind Salze der basischen Proteïnsubstanz. Die Säure dieser Salze kann von den in Wasser unlöslichen Proteïnen getrennt werden, indem man sie mit Alkali gegen Phenolphthaleïn neutralisiert, das dadurch unlöslich abgeschiedene Proteïn abfiltriert, eindampft und die erhaltenen Salze untersucht. Aus Natriumchloridlösungen wie gewöhnlich bereitete Edestinpräparate sind in reinem Wasser stark löslich, und zwar ist der lösliche Teil doppelt so sauer gegen Phenolphthaleïn, wie der unlösliche. Der Säuregrad des unlöslichen Teiles ist gleich demjenigen einer Verbindung von 1 Mol. Edestin mit 1 Mol. Salzsäure, wenn ersteres das Molekulargewicht 14500 hat, das zweimal so groß ist, wie das einfachste aus der Analyse berechnete, wenn zwei Atome Schwefel in der Molekel sind. Edestin bildet also ein Mono- und ein Dichlorid. Die Kristalle des Edestins und seiner Salze sind isomorph. Die freie Base wird, wenn sie in reinem Wasser suspendiert ist, durch nahezu die berechnete Menge Salzsäure aufgelöst, welche zur Bildung des Dichlorides nötig ist. Während des Zusatzes der ersten Hälfte der Säure findet eine Lösung nicht statt, sondern erst beim allmählichen Zusatze der zweiten Hälfte in der zugesetzten Säure proportionaler Menge. Die Sulfate sind weniger löslich als die Chloride. Die zur Lösung von Edestin erforderliche Menge von Essigsäure entspricht noch mehr dem berechneten Werte, als es bei Salzsäure der Fall ist. Phosphorsäure reagiert auf Edestin als einbasische Säure, entsprechend ihrer Ionen $H^{\cdot}$ und $H_2PO_4$. Zur Lösung ist ein geringer Überschuß über die berechnete Menge nötig. Mit Salpetersäure wird ein dem Dichlorid entsprechendes Salz gebildet. Andererseits sättigt Edestin Kalium- oder Natriumhydroxyd in einer der Bildung des Monochlorids entsprechenden Menge, und zur Lösung von Edestin ist ein Molekel Alkali auf eine Molekel Proteïn nötig. Die Löslichkeitsverhältnisse des Edestins entsprechen denen eines Globulins, insofern, als es in reinem Wasser unlöslich, in neutralen Kochsalzlösungen von genügender Stärke löslich ist. Edestinmonochlorid ist in Wasser unlöslich, in Salzlösungen leicht löslich. Edestindichlorid und Natrium- oder Kaliumedestin sind in Wasser löslich, bei Gegenwart einer geringen Menge eines neutralen Salzes unlöslich, in stärkeren Salzlösungen wieder löslich. Die Tatsache, daß Edestin, wie auch seine mit starken Säuren gebildeten Salze in neutralen Kochsalzlösungen löslich sind, beweist, daß zur Lösung von Globulin die Gegenwart von Alkali nicht nötig ist.

*Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels in den Proteïnstoffen.* Aus den sehr umfangreichen Untersuchungen Mörners[1]) dürfte als wesentlichstes Ergebnis folgendes festzuhalten sein. In der Hornsubstanz, in derjenigen der Menschenhaare und im Serumalbumin erscheint aller Schwefel cystinähnlich gebunden. Dies

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 34, 207.

scheint auch für das Serumglobulin zutreffend zu sein. Die Schalenhaut des Hühnereies kann höchstens drei Viertel des Schwefels in der Form einer cystingebenden Gruppe enthalten, ein Viertel muß in anderer Weise gebunden sein. Im Fibrinogen erscheint die Hälfte des Schwefels cystinartig gebunden, im Ovalbumin dagegen nur etwa ein Drittel.

E. Salkowski[1]) berichtete über die *eiweißfällende Wirkung des Chloroforms.* Die koagulierende Wirkung des Chloroforms auf Eiweiß ist von großem Interesse, sie steht ohne Analogie da, wenn man erwägt, daß das Chloroform schon in sehr kleinen Mengen wirkt, daß es eine fast ganz indifferente Substanz ist und daß das aus Blut erhaltene Koagulum sich Lösungsmitteln gegenüber anscheinend ganz ebenso verhält, wie durch Erhitzung entstandenes. Verf. beobachtete, daß auch aus Pepsinverdauung stammende Albumoselösungen, wenn sie mit Chloroform konserviert aufbewahrt werden, unter Umständen gewissermaßen gerinnen. Aus mit Chloroform konservierter Milch scheidet sich beim Stehen das Kaseïn allmählich vollständig aus, indem es zugleich das Fett vollständig mitreißt.

Von den *Kohlenhydratgruppen im Albumin aus Eigelb* ist nach Neuberg[2]) ein Teil des abspaltbaren Zuckers als Chitosamin liefernde Gruppe vorhanden. Außerdem wurde noch eine zweite Substanz aus der Gruppe der Kohlenhydrate, wahrscheinlich d-Zuckersäure, beobachtet; es konnte jedoch nicht festgestellt werden, in welcher Form der die Zuckersäure liefernde Komplex im ursprünglichen Proteïnkörper vorhanden ist. Diese Beobachtung ist im Hinblick auf die von Hofmeister und seinen Schülern angenommene „zweite Kohlenhydratgruppe" in einzelnen Albuminen von Bedeutung.

*Über die Zusammensetzung der Eiweißstoffe und Zellmembranen bei Bakterien und Pilzen* berichtete Iwanoff[3]) nach seinen Analysen von Aspergillus niger, Boletus edulis, Claviceps purpurea, Bacillus Megatherium, — anthracis, Staphylococcus pyogenes aureus, daß die Eiweißstoffe zu den Nucleoproteïden gehören. Bei den Bakterien enthalten sie 16—16,3 % Stickstoff, 1,8—2,2 % Phosphor und 1,9—2,1 % Schwefel; bei den Pilzen 15,1—16,2 % Stickstoff, 0,7—1 % Phosphor und 1,1—2,14 % Schwefel. In den Zellmembranen ist Chitin in Verbindung mit einer nicht näher bestimmten stickstofffreien Substanz vorhanden.

M. Henze[4]) liefert Beiträge zur *Kenntnis des Hämocyanins.* Dieser im Blute von Octopus vulgaris vorkommende Eiweißstoff wurde jetzt auch kristallisiert erhalten, indem das zentrifugierte Blut mit Ammonsulfat und verdünnter Essigsäure versetzt wurde. Es kristallisierte in zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Das Hämocyanin liefert sämtliche typischen Eiweißreaktionen, es ist be-

1) Ztschr. phys. Chem. 1901, 31, 329.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 12. 3) Ebenda 1902, Rep. 44.
4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 370.

sonders interessant durch seinen Kupfergehalt. Wie im Blutfarbstoff der Wirbeltiere das Eisen eine so wichtige Funktion ausübt, scheint bei einer Anzahl von Kaltblütlern das Kupfer diese Rolle zu übernehmen. Die Analyse ergab folgende mittlere Zusammensetzung des Hämocyanins: C 53,66, H 7,33, N 16,09, S 0,86, Cu 0,38 und O 21,67 %. Reine Hämocyaninlösungen geben direkt keine Kupferreaktion mit Ferrocyankalium. Setzt man vorsichtig ganz verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht ein Niederschlag. In diesem Momente zeigt Ferrocyankalium noch kein Kupfer an. Erst in dem Momente, wo weiterer Salzsäurezusatz den Niederschlag gerade wieder gelöst hat, tritt die Reaktion ein. Daraus geht hervor, daß das Kupfer nicht in fester organischer Bindung vorhanden ist, etwa wie das Eisen im Hämoglobin, sondern sehr lose an den Eiweißkörper gebunden ist. Das Hämocyanin ist eine Verbindung nach Art eines Kupferalbuminats.

*Über die Eiweißspaltung durch Bacillus fluorescens liquefaciens Flügge* haben Emmerling und Reiser[1]) nähere Untersuchungen angestellt. Gelatine wird in 10 %iger Lösung durch die Einwirkung der lebenden Bakterien rasch verflüssigt, in tieferen Schichten ist die Wirkung langsamer. Nach mehrmonatlichem Stehen waren mindestens 25 % des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt. Die charakteristischen Fäulnisprodukte, wie Phenole, Indol, Skatol, Schwefelwasserstoff, fehlten und trotz der langen Einwirkung waren beträchtliche Mengen der Gelatine nur bis zu Peptonen gespalten. Von Aminen waren Methylamin, Trimethylamin, Cholin und Betaïn vorhanden. Bacillus fluorescens ist also weder ein Fäulniserreger, noch Erzeuger giftiger Ptomaïne. Bei der Feststellung der Art des proteolytischen Enzyms wurde aus Blutfibrin Tyrosin, Arginin, Leucin und Asparaginsäure erhalten. Die Wirkung ist also ausgesprochen tryptisch, aber langsam und unvollständig. Auch einfachere Stickstoffverbindungen, wie Harnstoff, werden durch den Bacillus angegriffen und in diesem Falle in Ammoniumkarbonat übergefürt. Gegen Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Amygdalin, α- und β-Methylglycerid verhalten sich die Bakterien indifferent, Stärke und Trehalose werden langsam hydrolisiert. Äpfelsäure wird durch Abspaltung von Wasser in Fumarsäure verwandelt. In älteren Kulturen von Fleischbrühe bilden sich zähe, schleimige Massen, eine chitinartige Bakterienhülle.

*Über die Zersetzung der Albuminoide und Protoplasmide;* von A. Etard[2]). Entkalkte Rinderknochen lösen sich durch 48stündige Einwirkung von siedender, 20 %iger Schwefelsäure völlig auf, ein Vorgang, der an die Hydrolyse eines kondensierten Saccharids erinnert. Wird die schwefelsaure Flüssigkeit mit Kreide und darauf mit Barytwasser behandelt, aus dem Filtrat der Barytüberschuß durch $CO_2$ gefällt, die abfiltrierte Flüssigkeit zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol, zum Schluß im Extraktionsapparat in der Siedehitze, erschöpft, so

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 76. 2) Compt. rend. 132, 1184—87.

bleibt eine in Methylalkohol völlig unlösliche Barytverbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{41}N_5O_{20}Ba_2$, ein weißes, zerfließliches Kristallpulver, dessen wässerige Lösung durch $CO_2$ nicht gefällt wird und weder mit Eiweiß-, noch mit Alkaloïdreagenzien eine Reaktion gibt, zurück. In der methylalkoholischen Lösung findet sich Glykokoll, Leucin, etwas Tyrosin und eine sirupöse, sehr leicht lösliche Substanz. Durch Zersetzen der wässerigen Lösung der vorher erwähnten Barytverbindung durch $H_2SO_4$ in geringem Überschuß, Eindampfen des Filtrats zur Sirupkonsistenz und Behandeln des Rückstandes mit Methylalkohol erhielt Verf. ein sehr zerfließliches, sandiges, weißes, mikrokristallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{18}H_{35}N_5O_{15}$. Für derartige Verbindungen schlägt Verf. den Kollektivnamen Osteoplasmid vor und unterscheidet sie von einander durch Hinzufügen des betreffenden lateinischen Gattungsnamens, z. B. hier Bos-Osteoplasmid. Die Verbindung fixierte in Gegenwart eines Indikators 21,7 % BaO. Diese sich von den Albuminoiden oder Protoplasmiden ableitenden Körper sind als stickstoffhaltige Saccharide zu betrachten, deren einfachster Vertreter das Chitosamin ist.

*Die Bildung eines Isatinderivates des Albumins;* von Julius Gnezda[1]). Bei der Behandlung des Albumins mit Säuren entstehen, wie Verf. vor einiger Zeit beobachtet hat, Indolkörper. Da nun das Albumin mit unterchloriger Säure Stickstoff entwickelt und da ein Teil des Stickstoffes hierbei stets erhalten bleibt, so ließ sich erwarten, daß bei der Behandlung des Albumins mit unterchloriger Säure ein Indolderivat entstehen würde. Den diesbezüglichen Versuch führte Verf. in der Weise aus, daß er 500 g reines, trockenes Pepton mit $1^1/_2$ l unterchloriger Säure und Wasser auf dem Wasserbade bis zur Rotfärbung der Flüssigkeit (1 Stunde) erhitzte, diese nach dem Erkalten mit Zinkstaub und Salzsäure versetzte und nach 3 Tagen mit Wasserdampf behandelte. Er erhielt hierbei einen in Wasser unlöslichen, kristallinischen, nahezu weißen Körper, den er über $H_2SO_4$ trocknete, wobei derselbe im Laufe eines Monats Wasser verlor und eine braune Farbe annahm. Von neuem umkristallisiert, stellte die Substanz kleine schlecht ausgebildete braune Nadeln vom F.-P. 140° dar, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich waren und neutrale Reaktion zeigten. Die Zusammensetzung des Körpers, der keine Indolreaktionen gab, ließ sich noch nicht ermitteln, denn die Ausbeute betrug nur 0,5 g pro Kilogramm Pepton. Verf. glaubt, den neuen Körper als ein Chlorisatin ansprechen zu sollen, da er mit Kalilauge eine prächtige, rotviolette Färbung erzeugt und auf Zusatz von $AgNO_3$ und $NH_3$ ein rotes Pulver liefert, Reaktionen, welche für Chlorisatin charakteristisch sind.

*Eiweißunterscheidung;* von J. Boes[2]). Zur Unterscheidung der im Handel vorkommenden Eiweißstoffe hat M. Riegel deren

---

1) Compt. rend. 133, 517—18.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, 200.

Acidverbindung in ihrem Verhalten gegen Kalkwasser empfohlen. Verf. hat diese Angaben einer Nachprüfung unterzogen. Er ging zu diesem Zwecke sowohl von den aus Albumineisen regenerierten, wie auch von den aus den Eiweißsorten direkt gewonnenen Eiweißkörpern aus. Bringt man das Eisenalbuminnatron mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure so zusammen, daß eine Ausscheidung des Albumineisens möglichst vermieden wird, so erhält man nur beim Kaseïn und Blutalbumin eine klare Lösung, das Eieralbumin scheidet sich fast unlöslich ab. Beim Verdünnen der filtrierten salzsaueren Lösung mit der vierfachen Menge Wassers findet nur beim Bluteiweiß und beim Kaseïn eine Ausscheidung der Acidverbindungen in weißen Flocken statt, während die Spuren der Salzsäureverbindung beim Eieralbumin, die in konzentrierter Salzsäure gelöst durchs Filter gehen, im Wasser gelöst bleiben und erst nach tagelangem Stehen eine schwache Trübung hervorrufen. Der größte Teil der Acidverbindungen des Eieralbumins bleibt auf dem Filter. Von diesen Acidverbindungen, die von Salzsäure befreit wurden, sowohl von Albumineisen wie auch von Eiweiß direkt dargestellt, löst sich die Säureverbindung des Serins am leichtesten, die des Kaseïns und Eieralbumins schwieriger in Kalkwasser (1:20). Auf Grund der mehr oder weniger guten Löslichkeit in Kalkwasser einen Nachweis zu führen, dürfte wohl nicht ohne Einwand geschehen können, am allerwenigsten, wenn Mischungen der Eiweißkörper vorliegen.

*Albumen Ovi siccum.* Die Prüfung auf unlösliche Bestandteile führt Dieterich[1]) wie folgt aus: 1 g fein zerriebenes, einer größeren Durchschnittsprobe entnommenes Eiweiß schüttet man in ein kleines, glattes, vorher bei 100° C. getrocknetes Filter von 10 cm Durchmesser, welches vorher auf die gewöhnliche Art und Weise gefaltet wurde, und schließt den oberen Rand desselben durch Umbiegen. Darauf befestigt man das Filter an einem dünnen Platindraht, der in Form eines doppelten Hakens gebogen wurde, und hängt das Ganze an einen, über ein Becherglas von 500—600 ccm Inhalt gelegten Glasstab, welcher, um das Abrollen zu vermeiden, etwas gebogen wurde, und füllt das Becherglas so weit mit destilliertem Wasser, daß das Filterchen mit dem Eiweiß sich unter der Oberfläche befindet. Nach drei- bis viermaligem Wechseln des Wassers ist gewöhnlich alles Lösliche extrahiert, und kann man das Filter herausnehmen, trocknen und wägen.

*Gewinnung von reinen nativen Eiweißstoffen.* Die bisher bekannten Verfahren, natives Eiweiß in Lösung zu bringen, sei es durch Alkali, sei es durch Säuren, führten stets zu einer Veränderung des Eiweißes. Zur Beseitigung dieses Mangels verwendet man Thiosinamin als Lösungsmittel für die Eiweißstoffe und fällt aus der erhaltenen Lösung die Eiweißstoffe in bekannter Weise durch Alkohol oder Alkohol und Äther. Dabei können als Ausgangsmaterial tierische Organe verwendet werden. Man verreibt

1) Helfenb. Annal. 1901.

beispielsweise frische Thyreoidea zur besseren Verteilung mit dem gleichen Gewicht Sand, versetzt mit dem ungefähr dreifachen Gewicht Thiosinamin und dem gleichen Gewicht Wasser und erhitzt einige Zeit. Dabei geht ein großer Teil in Lösung. Die Flüssigkeit trennt man von dem Rückstande. Durch Versetzen des Filtrates mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und Äther wird das Eiweiß als flockiger Niederschlag gefällt, welchen man durch Waschen mit Alkohol weiter reinigen kann. Durch nochmalige Behandlung mit Thiosinamin kann man auch die letzten Spuren von Verunreinigungen abscheiden. D. R.-P. No. 128125. E. Merck, Darmstadt.

*Darstellung eines wasserlöslichen, pulverförmigen Eiweißpräparates.* D. R.-P. No. 129119 von A. Diefenbach in Bensheim a. d. Bergstr. Man behandelt das Ausgangsmaterial, z. B. frisches oder getrocknetes Blut (Blutmehl), mit so geringen Mengen von Alkali, zweckmäßig Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, daß die Bildung von Albuminaten ausgeschlossen ist, und fällt dann das gebildete Produkt mit einem Überschuß von starker Mineralsäure: Beispielsweise werden 10 l möglichst frisches Blut unter Umrühren mit einer Lösung von 50 g Ätznatron in 500 g Wasser langsam vermischt und diese Mischung etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierzu setzt man einen starken Überschuß einer Mineralsäure, z. B. 1000 g stärkste Salzsäure, langsam zu, wodurch das ganze Eiweiß als in der vorhandenen Säuremenge unlösliches Acidalbumin ausgefällt wird. Man überläßt hierauf das Ganze einige Stunden der Ruhe, trennt dann das unlösliche Acidalbumin von der Flüssigkeit, preßt den Rückstand gut aus und trocknet ihn bei beliebiger Temperatur [1]).

*Darstellung fester, wasserlöslicher Salze der Arsensäure mit Albumosen und Gelatosen.* D. R.-P. No. 135306/8 von Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung der bisher noch unbekannten Salze der Arsensäure mit den Albumosen, die für die Arsentherapie wertvoll erscheinen, weil sie das Arsen dem Körper in einer Bindung darbieten, die die unangenehme Reizwirkung auf die Schleimhäute der Verdauungswege aufhebt, ohne die physiologisch beabsichtigte Arsenwirkung wesentlich zu beeinträchtigen. Die arsensauren Albumosen sind gelbweiße Pulver, die in Wasser leicht löslich sind. Der Arsengehalt beträgt bei Anwendung des käuflichen Witte-Peptons als Albumose z. B. etwa 7 %; etwa denselben Gehalt an Arsen besitzt das arsensaure Salz der Somatose. Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung fester, wasserlöslicher Salze der Arsensäure mit Albumosen, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Substanzen in wässriger Lösung auf einander einwirken läßt und die wässrige Lösung alsdann eindampft oder mit Alkohol fällt. D. R.-P. No. 135307 bedeutet eine Abänderung des vorher genannten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Arsen-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 220.

säure mit Glutin (Leim, Gelatine) in wässriger Lösung erhitzt und die hierbei entstandenen Gelatosesalze gemäß dem Hauptpatent abscheidet. Ferner kann man zur Darstellung fester, wasserlöslicher Salze der Arsensäure mit Albumosen nach D. R.-P. No. 135308 die wässrige Arsensäurelösung auf die in Alkohol suspendierte Albumose zur Einwirkung bringen [1]).

*Darstellung von in Wasser leicht löslichen, beständigen Alkalisalzen der durch alkalische Hydrolyse des nativen Eiweißes entstehenden Spaltungsprodukte.* D. R.-P. No. 129031 von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Das Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, beständigen Alkalisalzen der durch alkalische Hydrolyse des nativen Eiweißes entstehenden Spaltungsprodukte, genannt Protalbinsäure und Lysalbinsäure, besteht darin, daß man Albumin der alkalischen Hydrolyse unterwirft, die Produkte in bekannter Weise durch Ansäuren und Filtrieren von einander trennt, seinerseits den Niederschlag, die Protalbinsäure, in überschüssigem Alkali auflöst, andererseits die Lösung, enthaltend die Lysalbinsäure, mit überschüssigem Alkali versetzt, die alkalischen Lösungen solange dialysiert, bis das Diffusionswasser neutral reagiert und keine Mineralsalze mehr enthält, und schließlich vorsichtig zur Trockne eindampft. Die neuen Salze vermögen aus den Schwermetallsalzen, namentlich aus den Salzen des Silbers, Quecksilbers bezw. des Goldes, die Metalloxyde bezw. Metalle in kolloidaler Form abzuscheiden [2]).

*Die Darstellung von Kaseïn und Kaseïnpräparaten* geschieht nach M. Schneider [3]) vorteilhaft auf folgende Weise. Die auf cirka 20° gehaltene Milch wird nach der Verdünnung mit 3—5 T. Wasser mit 0,05—0,07 % $H_2SO_4$ versetzt, der ausfallende, auffallend gelb gefärbte Niederschlag bei Zimmertemperatur in einer Natriumbikarbonatlösung aufgenommen und so lange davon eingetragen, als noch schwach saure Reaktion sich nach völliger Lösung zeigt, und sodann auf dem Wasserbade schwach erwärmt. In die genau auf 50° C. gehaltene Lösung wird nun in dünnem Strahle Essigsäure, bis alles Kaseïn gefällt scheint, einfließen gelassen. Das ausgefällte, auf dem Filter mit Wasser gut gewaschene Kaseïn zeigt nach weiterem zweimaligen Lösen in Natriumkarbonat und Fällen mit Essigsäure ein blendend weißes Aussehen. Das so gewonnene Kaseïn ist in cirka 1100 T. Wasser, leicht in Alkalien und Säuren löslich und zeigt die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen reinen Kaseïns. Werden nun von diesem Kaseïn 100 Gewichtsteile mit einer Lösung von Phosphorsäure (spez. Gewicht 1,3059), 30 g, in Wasser durchfeuchtet und das feuchte Gemenge an der Luft trocknen gelassen, so erhält man nach dem Vermahlen ein stark saures, beständiges, nicht hygroskopisches Präparat, das in Wasser stark aufquillt und sich sehr langsam darin auflöst. Wird jedoch das Kaseïn in einer

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 908. 2) Ebenda 1902, 306.
3) d. Pharm. Ztg. 1902, 877.

verdünnten Lösung von Phosphorsäure in Wasser eventuell unter gelindem Erwärmen zur Lösung gebracht und zu dieser Lösung primäres Alkaliphosphat zugefügt, so resultiert ein Produkt, das in Wasser löslich ist und in 100 T. cirka 3,6—4,1 T. Phosphorsäure gebunden enthält. Da es auffallend war, daß Kaseïn mit Phosphorsäure zu einem steifen Teige angerührt nach dem Trocknen ein durchaus nicht hygroskopisches Produkt gab, erschien das Verhalten desselben zu anderen phosphorsauren Salzen gleichfalls von einigem Interesse. Mit Kaliumphosphat zum Beispiel gab es das bekannte wasserlösliche Produkt. Ein Versuch mit dem hygroskopischen einbasischen phosphorsauren Kalke zeigte, daß nach dem Vermengen mit dem auf die erwähnte Weise hergestellten Kaseïn ein durchaus luftbeständiges Produkt erhältlich ist. Zu diesem Zwecke wurde das Monocalciumphosphat (sirupartige Konsistenz), mit cirka dem zehnten Teile seines Gewichtes mit Kaseïn gemengt, verrieben und im Vakuum bei cirka 20° C. getrocknet. Sowohl die erste Verbindung, wie auch das Präparat, das durch Vereinigung von Kaseïn mit primärem Calciumphosphat erhalten wurde, zeigten selbst nach zweimonatlichem Stehen im lose verschlossenen Gefäße keine nennenswerten Veränderungen in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften. Dabei ist zu erwähnen, daß auch nur verhältnismäßig geringe Mengen Fett enthaltendes Kaseïn keine verläßlichen Produkte zu liefern im Stande ist; es ist daher zweckmäßig, die erwähnten Lösungen des Kaseïns zur Sicherheit zu zentrifugieren.

*Darstellung von Kaseïnphosphat.* Französ. Pat. No. 315803 u. 4 von J. R. Hatmaker[1]). Schwefelsäurefreies Monocalciumphosphat [$(Ca(H_2PO_4)_2$], welches mit Wasser zur Sirupkonsistenz verrieben wird, und Kaseïn, welches aus der Milch mittelst einer Säure gefällt und durch Auswaschen von Milchzucker, Salzen und löslichen Verunreinigungen befreit ist, werden in geeigneter Weise, z. B. zwischen Mahlsteinen, innig miteinander vermischt. Die halbflüssige, einheitliche Masse wird schließlich bei niederer Temperatur im Vakuum getrocknet und gepulvert. Eine nicht hygroskopische, stark saure Verbindung des Kaseïns mit Phosphorsäure erhält man ferner, indem eine wässrige Lösung der Phosphorsäure zunächst mit 1 T. Kaseïn zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann mit dem Rest Kaseïn innig gemischt, getrocknet und gemahlen wird. Die Produkte sollen, namentlich mit gleichen Teilen Natriumbikarbonat gemischt, zu Backzwecken Verwendung finden.

*Darstellung einer Formaldehyd-Kaseïnverbindung.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmiges Kaseïn nach Digestion mit Formaldehydlösung trocknet, mit verdünnter Alkalilauge behandelt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Formaldehydlösung digeriert. Beispielsweise digeriert man 1 kg pulverförmiges Kaseïn des Handels während 24 Stunden mit einer Lösung von 250 ccm 40 %iger Formal-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 443.

dehydlösung in 2,25 kg Wasser. Das abgesetzte feste Produkt wird getrocknet und gepulvert, und dieses Pulver in 4 l Wasser, welchem 50 g Natronlauge beigefügt sind, gebracht. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit dekantiert und darauf 2 l Wasser und 500 ccm einer konzentrierten 40 %igen Formaldehydlösung zugefügt. Das Kaseïn wird in dieser Lösung 8—10 Tage digeriert, alsdann die Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand in einem großen Gefäße, welches 20 l Wasser mit 100 g Natronlauge enthält, gewaschen. Hierauf wird die Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gewaschen und endlich getrocknet. Das Produkt besitzt die bakterientötende Eigenschaft des Formaldehyds, ohne dessen Reizwirkung zu zeigen. D. R.-P. 136565. Dr. E. L. Doyen, Paris.

*Darstellung eines nahrhaften, gegen äußere Einflüsse unempfindlichen Blutpräparates.* Arterienblut des Rindes, von Fibrin befreit und mit dem gleichen Volumen Äther durchgeschüttelt, wird an einem dunklen, kühlen Orte so lange stehen gelassen, bis sich im unteren Teile eine klare Schicht, das Oxyhämoglobin, abgesondert hat. Alsdann wird das vom Äther nicht befreite Oxyhämoglobin im Vakuum bei 40° eingedampft, und zwar unter Zusatz eines nach einem besonderen Verfahren hergestellten Malzauszuges. Dieser verhütet die Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin während des Eindampfens und verleiht dem Präparate einen hohen Nährwert; der noch im Oxyhämoglobin befindliche Äther wirkt bakterientötend. Zur Herstellung des Malzauszuges werden 1000 Teile bestes Gerstenmalz grob gepulvert, mit 1000 Teilen Wasser von 20° übergossen, bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren zwei Stunden stehen gelassen, dann mit 4000 Teilen destilliertem Wasser von 70° versetzt und eine Stunde hindurch unter öfterem Umrühren auf dem Dampfbade auf 60° erhalten. Hierauf wird abgegossen, der Rückstand abgepreßt und die noch warme Flüssigkeit filtriert. Das so erhaltene Filtrat wird zu 7875 Teilen Oxyhämoglobin gegeben. D. R.-P. 135351. Chem. Fabrik Zwönitz in Zwönitz, Sachsen.

*Darstellung der Eiweißstoffe des Blutes in Pulverform.* D. R.-P. No. 134247 von Karl Ballani in Breslau. Frisches, defibriniertes Blut wird mit 10—15 % Koch- oder Glaubersalz oder ähnlichen Salzen versetzt und das Gemisch allmählich erhitzt. Dabei wird ein Niederschlag in Form eines schwammigen Eiweißkörperbreies erhalten, welcher nach der Entwässrung und Trocknung zu Pulver zerfällt [1]).

*Darstellung eines Präparates, das eine Verbindung von Hämoglobintannin mit Pepsinsalzsäure enthält.* D. R.-P. No. 132510 von Dr. H. Stern in Berlin. Mit Pepsinsalzsäure versetztes frisches Blut wird mit 96 %igem Alkohol, dem etwa 10 % Tannin zugesetzt sind, gefällt. Beispielsweise werden 6 l frisches Ochsenblut mit 40 g einer 38 %igen Salzsäure, in denen 6 g Pepsin gelöst

1) Pharm. Ztg. 1902, 879.

sind, versetzt. Man läßt 2 Stunden stehen und fügt dann unter Rühren eine 10%ige Lösung von Gerbsäure in 96%igem Alkohol hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird nach dem Absitzen abgepreßt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man erhält ein hellgraues Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist [1]).

*Darstellung eines Haematinpräparates.* Eine praktische Methode zur Darstellung eines verhältnißmäßig reinen Haematinproduktes gründet T. Sollmann [2]) auf folgende Überlegung: Durch die peptische Verdauung in saurer Flüssigkeit werden die Serumproteïde zunächst in Acidalbumine, darauf in Albumosen umgewandelt, während das Haemoglobin in Acidhaematin übergeht. Beim Neutralisiren der Flüssigkeit wird dann das Acidalbumin und Acidhaematin gefällt, während die Albumosen in Lösung bleiben. Um nun beim Neutralisieren einen Niederschlag von reinem Haematin zu erhalten, hat man, wie T. Sollmann mitteilt, nur nötig, die peptische Verdauung so zu leiten, daß alles Acidalbumin in Albumose übergeht. Zu 1000 ccm defibriniertem Ochsenblut setzt man 2000 ccm verdünnte Salzsäure und 0,5 g Pepsin, füllt mit dieser Flüssigkeit Flaschen zu 1/4 an, giebt in jede derselben ein Kriställchen Thymol und setzt sie 24—36 Stunden einer Temperatur von 40° aus. Hierauf neutralisiert man den Inhalt mit Sodalösung (gegen Lakmus), füllt die Flaschen mit kaltem Wasser auf, läßt absitzen, dekantiert die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag nochmals auf die gleiche Weise aus. Nun füllt man die Flaschen von Neuem mit einer Mischung von 40 g verdünnter Salzsäure, 0,5 g Pepsin und 960 g Wasser, setzt etwas Thymol zu, digeriert 24 Stunden bei 40° und neutralisiert wie oben mit Sodalösung. Färbt sich eine Probe der mit dem gleichen Volumen Sodalösung versetzten Flüssigkeit auf Zusatz von einem Tropfen Kupfersulfatlösung rein blau, so wäscht man den Niederschlag durch Dekantieren bis nahezu zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Färbt sich die Flüssigkeit durch den Tropfen Kupfersulfatlösung dagegen rosa, so ist die Digestion mit Pepsin-Salzsäure zu wiederholen. Die bei diesem Verfahren erhaltene Ausbeute beträgt 1,8—3% des Blutes. Man erhält ein körniges, nicht hygroskopisches, geruch- und fast geschmackloses Pulver mit 0,7% Eisengehalt, schwer löslich in 1%iger Sodalösung und 0,2%iger Salzsäure. Die Lösungen sind trüb rötlichbraun und geben das charakteristische Haematinspektrum. Die Löslichkeit wird durch Kochen der Lösungen oder durch 24stündiges Erhitzen des Pulvers auf 100° nicht beeinträchtigt. Konzentrierte Natronlauge liefert eine klare, dichroitische Lösung, welche die Biuretreaktion nicht zeigt. Die salzsauren Lösungen geben die Berlinerblaureaktion nicht [3]).

*Ein gut krystallisierbares Cyanhämoglobin,* das in einer Molekel

1) Pharm. Ztg. 1902. 548.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1902, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1902, 607.

eine Molekel Blausäure gebunden enthält, existiert nach den Untersuchungen Zeynek's [1]). Diese Cyangruppe kann nur eine jener Valenzen sättigen, an denen im Oxyhämoglobin die locker gebundene Sauerstoffmolekel haftet. Daher ist die Festigkeit, mit der das Cyan gebunden wird, auffallend, da aus den Lösungen weder das Vacuum, noch das Durchleiten indifferenter Gase, selbst bei gleichzeitigem Erwärmen auf 40° das Cyan zu entfernen vermag. Auch auf die trockene Substanz wirkt das Vacuum bis zur Temperatur von 40° C. nicht ein. Andererseits verleiht der Eintritt der Cyangruppe der Blutfarbstoffmolekel selbst eine Resistenz, die in mancher Hinsicht größer zu sein scheint als jene, die durch die Kohlenoxydgruppe im Kohlenoxydhämoglobin bewirkt ist. Bock's Photomethämoglobin ist Cyanhämoglobin, das durch die von dem Sonnenlichte aus Ferricyankalium abgespaltene Blausäure entsteht.

*Darstellung von Verbindungen der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe mit aromatischen Oxy- oder Amidoverbindungen.* D. R.-P. No. 129238 von Dr. Zühl & Eisemann. Es gelingt, aus den nicht gespaltenen Proteïnstoffen Verbindungen der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe mit aromatischen Körpern darzustellen, indem man die Proteïnstoffe mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder aromatischen Aminen auf eine Temperatur über 150° erhitzt, event. mit einem Lösungsmittel und unter Druck. Die Reaktion erstreckt sich auf sämtliche aromatischen Körper, die eine oder mehrere Hydroxyl- bezw. Amidgruppen im Kern enthalten. Man erhält Verbindungen, die dem Äusseren nach salzartige Verbindungen der Eiweißkörper zu sein scheinen und in ihrem Verhalten sich den Peptonsalzen nähern. Sie sind z. B. in Alkohol löslich und können aus dieser Lösung mit dem mehrfachen Volumen Äther gefällt werden. Sie stellen, durch Äther ausgefällt, flockige Massen dar, die an der Luft leicht Wasser anziehen und zu schmierigen, klebrigen Massen zusammenballen. Sie unterscheiden sich von den Salzen der Peptone mit anorganischen Säuren und Basen durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser. Diese Verbindungen der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe mit aromatischen Substanzen sollen hauptsächlich in der Heilkunde Anwendung finden [2]).

*In Wasser lösliche Silberparanucleïnverbindungen.* Von den im Handel vorkommenden organischen Silberverbindungen, wie Argentamin, Protargol, Largin u. a., enthält das silberreichste, das Largin, 11 % Silber. Nach Behrings Untersuchungen ist aber die Wirksamkeit dieser Produkte von ihrem Silbergehalt abhängig und proportional demselben. Nach vorliegendem Verfahren wird eine Verbindung von 30—32 % Silbergehalt dadurch erhalten, daß man die alkalische Lösung von Paranucleïn mit Silbernitrat versetzt, neutralisiert, den entstehenden Niederschlag in Alkalilauge löst

1) Chem. Ztg. 1901, 356. 2) Pharm. Ztg. 1902, 378.

und hierauf die Lösung eindampft. Beispielsweise werden 100 g Paranucleïn in 1 Liter einer etwa 3,5 %igen Natronlauge gelöst, mit 1 Liter einer 10 %igen Silbernitratlösung versetzt und darauf die bräunlich gefärbte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Silber mehr nachgewiesen werden kann. Darauf wird er in 1 Liter Wasser suspendiert und dieses zum Sieden erhitzt. Der siedenden Flüssigkeit werden nach und nach 20—25 ccm einer 40 %igen Natronlauge beigefügt, bis sich der suspendierte Niederschlag vollständig gelöst hat. Die so erhaltene Lösung wird dann von etwaigen Unreinlichkeiten abfiltriert und eingedampft. D. R.-P. 128376. Basler Chemische Fabrik.

*Die Lecithine;* von Maurice Bernard [1]). Verf. giebt eine kurze Übersicht über die Darstellung, Konstitution und Wirkung des Lecithins.

*Beiträge zur Kenntniß des Lecithins,* lieferte W. Koch [2]). Derselbe stellte sowohl Lecithin und Kephalin, als auch Cerebrin aus Schafsgehirn dar, welches er durch Aceton von Wasser und Extraktivstoffen befreite. Die so behandelte Masse wurde mit Äther ausgezogen und aus dem Extrakt durch Alkohol das Kephalin niedergeschlagen. Das Lecithin erhielt der Verfasser aus der nun kephalinfreien Alkohol-Ätherlösung. Der beim Verdunsten dieser Lösung verbleibende Rückstand wurde in Äther gelöst, durch Aceton vom Cholesterin befreit, das Lecithin in viel Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und verdunstet und schließlich aus Essigester umkristallisiert. Die $CH_3$-Gruppe wurde aus dem Kephalin und Lecithin nach dem Verfahren von Herzig und Meyer als $CH_3J$ abgespalten und bestimmt. Beim Kephalin wurde auf diese Weise schon bei 240° auf einmal alles $CH_3$ als $CH_3J$ abgespalten, was nach Herzig und Meyer auf eine $CH_3$-Gruppe hindeutet; beim Lecithin trat die Abspaltung bei 240° und 300° ein. Wenn man den Phosphorgehalt von 3,8 % der Rechnung zu Grunde legt, so ergiebt sich für den N und die daran gebundenen 3 $CH_3$-Gruppen ein Verhältniß von 1,7 N : 5,5 $CH_3$. Mit $Ba(HO)_2$ verseift, giebt das Lecithin eine gute Ausbeute an Cholin. Die Fettsäuren bestehen aus ca. 85 % Stearin- oder Palmitinsäure. Eine Lösung des vom Verfasser gewonnenen Lecithins in $CS_2$ entfärbte Jod, enthielt also auch Ölsäure. Wahrscheinlich handelte es sich hier um ein Gemisch der drei möglichen Lecithine.

*Das Vorkommen von Lecithin in den Pflanzen* glauben Schlagdenhauffen und Reeb [3]) annehmen zu dürfen. Verfasser haben in einer Reihe von Pflanzen, ausgehend von 100 Th. Trockengewicht, neben der Gesamtphosphorsäure die organische Phosphorsäure, d. i. die beim Veraschen des Petroleumäther-Extraktes mit Salpetersoda erhaltene Menge bestimmt und das

1) Apoth.-Ztg. 1902, 186.
2) Ztschr. f. physiol. Chem.; d. Chem. Centralbl. 1902, II, No. 18.
3) Compt. rend. d. chem. Centralbl. 1902, II, No. 8.

Verhältnis der organischen zur Gesamtphosphorsäure festgestellt. Aus dem Umstand, daß die Asche des Petroleumäther-Extraktes häufig geringe Mengen von $CaCO_3$, $MnO_2$, Calcium- und Manganphosphat enthielt, schließen die Verfasser, daß sich in der Pflanze durch Substitution des Cholins und Neurins durch Ca und Mn ein besonderes, in Petroleumäther lösliches Lecithin oder ein in Petroleumäther in statu nascendi lösliches Calcium- und Manganglycerophosphat gebildet haben muß. Die Menge dieser wasserunlöslichen Bestandteile der Asche des Petroleumäther-Extraktes, ebenso wie der Mangangehalt derselben hängt von dem Charakter des Bodens ab. Die Asche des Buchweizens enthielt nur 0,07 % organische Phosphorsäure, die der Gerste 0,373 %. Dazwischen liegen Roggen, Weizen, Hafer, Erbsen, Bohnen und Baumwollsamenpreßkuchen.

*Über die Prüfung und Nachweis des Lecithins;* von B. Moreau [1]). Da es nicht ausgeschloßen ist, daß die Lecithine des Handels Verfälschungen entweder mit Fetten oder auch mit glycerophosphorsauren Salzen unterliegen so erscheint die Prüfung und Wertbestimmung als notwendig. Verf. giebt hierfür folgende Methode an. Die Reinheit des Präparates läßt sich im wesentlichen schon an seinen physikalischen Eigenschaften erkennen. Es muß vollkommen und klar in dem Vierfachen seines Gewichts Chloroform löslich sein, d. h. nach längerem Erwärmen im Wasserbade und 12stündigem Stehen darf sich in dem Gefäß nicht der geringste ungelöste Rückstand zeigen. Letzterer könnte fremde Salze oder fettige Massen enthalten. In diesem Falle gießt man die Lösung ab, wäscht den Rückstand 2 oder 3 mal mit warmem Chloroform, äschert ihn dann mit Salpeter und Soda ein und prüft die Lösung der Asche in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniummolybdat auf Phosphate. Will man die Menge des vorhandenen reinen Lecithins bestimmen, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: Man löst 1 g des zu prüfenden Lecithins in etwa 10 ccm warmen Chloroforms, filtriert die Lösung in eine Platinschale, wäscht Filter und Lösungsgefäß mit warmem Chloroform gut nach und dampft schließlich die vereinigten Chloroformlösungen ein. Dann fügt man 2—3 g einer Mischung aus 5 Th. Salpeter, 2,5 Th. Pottasche und 2,5 Th. trockner Soda hinzu und verascht, bis sämtliche Kohle verschwunden ist (2—3 Minuten). Nach dem Erkalten giebt man Wasser in die Platinschale, darauf Salzsäure in geringem Überschuß, so lange Kohlensäure und nitrose Gase entweichen, erhitzt ein wenig, um die Reaktion zu beschleunigen und eine vollkommene Lösung zu erzielen, macht erst mit Sodalösung alkalisch und dann mit Essigsäure schwach sauer und füllt schließlich zu 100 ccm mit Wasser auf. In je 50 ccm dieser Lösung bestimmt man nun die Phosphorsäure mit Hilfe von Uranacetat in üblicher Weise. Da 1 g $P_2O_5$ 11,4 g Distearyl-Lecithin (welches im thierischen Organismus vorwiegend gefunden wird) entspricht, so giebt die gefundene Phosphorsäuremenge, multipliziert mit $11{,}4 \times 100$, direkt den

1) Bull. des sc. pharmacol. 1902, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1902, 709.

Prozentgehalt des betreffenden Präparates an reinem Lecithin an. Aus galenischen Präparaten muß, wenn man sie auf ihren Gehalt an Lecithin prüfen will, letzteres erst mit Hilfe von Chloroform extrahiert werden.

*Beiträge zur Constitution des Chitins* haben Fraenkel und Kelly [1]) geliefert. Durch Behandlung des Chitins mit konzentrierter Schwefelsäure erhielten sie ein am Stickstoff acetyliertes Monoacetylchitosamin. Es löst sich in Wasser, nicht in Äther, läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren, reduziert alkalische Kupfersalzlösung und schmilzt bei 190° C. unter Zersetzung. Außerdem wurde ein mit Chitosan isomeres Monoacetyldichitosamin erhalten. Die Verfasser leiten das Chitin nicht von einer Biose, sondern von einem Polysaccharide ab und geben ihm dementsprechend eine höhere Molekularformel als die gewöhnlich angenommene.

*Über die Hydrolyse des Leims.* Von Emil Fischer, P. A. Levene und R. H. Anders [2]). Angesichts der mancherlei Unsicherheiten und Widersprüche über die hydrolytischen Spaltungsprodukte des Leims haben die Verff. die Spaltungsprodukte der Gelatine durch Salzsäure mit Hilfe einer Methode, die auf der fraktionierten Destillation der Aminoester beruht untersucht. Sie wiesen sicher nach: Glykokoll, d-Alanin, l-Leucin, Asparaginsäure, d-Glutaminsäure, d-Phenylalanin und l-Pyrrolidinkarbonsäure. Neben den aktiven Säuren war aber auch allenthalben die razemische Form vorhanden, die zweifellos bei der Hydrolyse aus ersterer entstanden ist. Die Bildung von Aminovaleriansäure ist nicht sicher nachgewiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht, und nach einigen Beobachtungen ist auch die Anwesenheit von Aminobuttersäure nicht ausgeschlossen. Von den sicher nachgewiesenen Stoffen wurden folgende Mengen isoliert, berechnet auf getrocknete Gelatine: 16,5 % Glykokoll, 0,8 % Alanin, 5,2 % Pyrrolidinkarbonsäure, 2,1 % Leucin, 0,56 % Asparaginsäure, 0,88 % Glutaminsäure, 0,4 % Phenylamin. Die wirkliche Menge dieser Stoffe, mit Ausnahme des Glykokolls, ist aber jedenfalls erheblich größer.

*Prüfung von Gelatina alba;* von Maurice Bernard [3]). Verf. bestätigte die von P. van der Wielen [4]) gemachte Beobachtung, daß im Handel eine Gelatine die eine neutral reagierende Lösung giebt, nicht vorkommt. Die Art der freien Säure ist je nach der Darstellung der Gelatine verschieden, meistens findet man Schwefelsäure, zuweilen auch Phosphorsäure und Salzsäure. Der Wassergehalt wurde vom Verf. höher gefunden als von van der Wielen angegeben wurde. Der Durchschnittsgehalt an Wasser betrug 18 %. Die Bestimmung desselben geschah durch zwölfstündiges Trocknen bei 100°. Der Wassergehalt ist auch von der Aufbewahrung ab-

1) Chem. Ztg. 1901, 1163.
2) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1902, XXXV, S. 70.
3) Pharm. Ztg. 1902, 1007. 4) dies. Ber. 1901, 377.

hängig weil die Gelatine ziemlich leicht Feuchtigkeit anzieht. Die Gelatierungsfähigkeit der 1 %igen Gelatinelösung ist in hohem Grade von der Zeit abhängig, weshalb eine Festsetzung der Zeit zweckmäßig erscheint.

Nach Untersuchungen von E. Levy und H. Bruns [1]) sind in der *käuflichen Gelatine* öfters Tetanuskeime enthalten. Soll also die Gelatine zu subkutanen Injektionen dienen so müssen die Lösungen sterilisiert werden. Die Frage, ob die Wirksamkeit der Gelatinelösungen durch längeres Erhitzen eine Einbuße erleidet ist noch nicht entschieden.

*Über die Unverträglichkeit von Protargol mit Cocaïnchlorhydrat;* von Astruc und Cambe [2]). Zur Behandlung von Augenkrankheiten war Protargol zusammen mit Cocaïnchlorhydrat in Lösung verordnet worden. Rührt man nun diese Präparate mit Wasser im Mörser an, oder bringt man die für sich bereiteten Lösungen derselben zusammen, so wird immer Cocaïn ausgeschieden. Die Abscheidung wird durch das Protargol hervorgerufen, welches eine schwach alkalische Reaktion besitzt. Der Übelstand wird vermieden, wenn man an Stelle des destillierten Wassers eine 1,5 %ige Borsäurelösung als Lösungsmittel benutzt.

*Darstellung eines wasserlöslichen Präparates bezw. wässeriger Lösungen aus Bromokoll.* Aus Bromokoll kann man ein wasserlösliches Präparat oder wässerige Lösungen herstellen, wenn man dasselbe mit Borax oder Boraxlösungen behandelt. Um z. B. eine 10 %ige Bromokolllösung zu erhalten, verrührt man 1 kg Bromokoll mit 3 Liter Wasser und läßt unter Rühren eine warme Lösung von 0,6 kg Borax in 5,4 Liter Wasser hinzulaufen. Alsdann wird filtriert. Die Bromokollboraxlösung hält sich im Gegensatz zu den Lösungen des Bromokolls in Alkalien völlig unzersetzt. Sie übt keine reizenden Wirkungen auf die Haut aus, besitzt dagegen die juckstillenden Eigenschaften des Bromokolls. D. R.-P. 137081. Akt.-Ges. f. Anil.-Fabrik., Berlin.

*Herstellung eines Jod und Leim enthaltenden Antiseptikums.* Von M. Cohn-Berlin. Jodkalium und eine Leimsubstanz werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Jod versetzt, gehärtet, getrocknet und dann gepulvert. Dabei kann als Leimlösungsmittel auch eine wässerige Vegetabilienabkochung verwendet werden. Das erhaltene Produkt soll eine äußerliche Verwendung finden, insbesondere als Streupulver bei eiternden Wunden. Die Wirksamkeit des Pulvers soll dadurch bedingt sein, daß das Jod, welches geruchlos und nicht flüchtig enthält, bei Anfeuchtung des Pulvers durch die Wunde in den freien und wirksamen Zustand übergeht. D. R.-P. 127515.

*Darstellung von Zinkgelatoseverbindungen.* D. R.-P. No. 134197 von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Es war bisher nicht möglich, durch Wechselwirkung von Zinksalzen und Eiweißalbu-

1) Dtsch. med. Wchschr. 1902. 130.
2) Bull. des sc. pharm. 1902. Mai.

minosen, z. B. Protalbumose, Verbindungen zu erhalten, die auch nur einen einigermaßen genügenden Prozentsatz an Metall enthielten, um noch für therapeutische Zwecke in Betracht kommen zu können. Es wurde nun gefunden, daß es mit Hilfe einer bestimmten Albumoseart, nämlich der sogen. Gelatosen, d. h. der Leimalbumosen, möglich ist, zu leicht löslichen Albumoseverbindungen des Zinks zu gelangen, die einen relativ hohen Metallgehalt aufweisen und von großem therapeutischen Wert sind. In diesen neuen Zinkgelatoseverbindungen ist nämlich die Eigenschaft der bisher gebräuchlichen Zinksalze, Reizwirkungen auszuüben, ganz bedeutend herabgesetzt, während andererseits die adstringierende Wirkung des in ihnen enthaltenen Metalles vollkommen erhalten geblieben ist [1]).

*Über Enzyme;* von O. Emmerling [2]).

*Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Enzyme* ist nach den Versuchen Emmerling's [3]) im allgemeinen nur eine geringe; vielfach konnte ein schädlicher Einfluß kaum nachgewiesen werden. Nur in vereinzelten Fällen zeigte sich eine Abnahme der spez. Enzymwirkung, wie beim Lab und der Hefenmaltase. Doch dürften dabei auch Mängel der Methoden mitspielen. Bei Pepsin und Trypsin wurden nicht übereinstimmende Resultate erhalten, da das Licht bald ohne Einfluß zu sein schien, bald schädigend wirkte.

*Über die Geschwindigkeit von Enzymwirkungen* machte Brown [4]) folgende Mitteilungen. Während eine konstante Menge Hefe in der Zeiteinheit eine konstante Zuckermenge in Lösungen von gleichem Volumen und von verschiedenem Zuckergehalte vergährt, soll die Inversion nach Sullivan und Tompson dem Gesetze der Massenwirkung folgen. Nach den Versuchen des Verfassers aber unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Einwirkung der Invertase auf Rohrzucker wesentlich von der einer Massenwirkung und ähnelt einer Gärung. Die Geschwindigkeit der Wirkung nähert sich bei graphischer Darstellung einer geraden Linie, wenn der Einfluß der Anhäufung von Inversionsprodukten ausgeschaltet wird. Da aber die Inversion von dem Massenwirkungsgesetze nicht unabhängig sein kann, so muß noch ein beeinflußender Faktor da sein, den Verfasser in dem Vorhandensein eines Zeitfaktors bei den komplexen Umsetzungen findet, die die Inversion wahrscheinlich begleiten. Da sowohl die alkoholische Gärung und die Wirkung der Lipase in derselben Weise fortschreitet, so nimmt Verfasser an, daß diese Enzymwirkungen, wie die Inversion durch einen Zeitfaktor geregelt werden. Das Gleiche scheint der Fall zu sein, bei der Hydrolyse von Stärke durch Diastase, da die Größe der Umsetzung nicht mit dem einfachen logarithmischen Gesetze einer monomolekularen Reaktion übereinstimmt.

*Die Fermentwirkungen im menschlichen Organismus;* von C. Scherk [5]).

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 807. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902. 121.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 368. 4) Chem. Ztg. 1902, 280.
5) Apoth.-Ztg. 1902. 273.

*Über die äußeren Bedingungen der Fermentwirkungen, verglichen mit denen der Protoplasmafunktionen;* von Th. Bokorny [1]).

*Über die Verseifbarkeit einiger Säureamide und Säureanilide durch Fermente;* von M. Gonnermann [2]).

*Über Antifermente;* von E. Weinland [3]). Verf. hat festgestellt, daß das durch Auspressen aus thierischen Darmparasiten gewonnene Extrakt imstande ist, die verdauende Wirkung des Pepsins sowohl wie des Trypsins aufzuheben.

*Das Gärungsproblem;* von Felix B. Ahrens [4]).

*Über Gärungen.* Von Hugo Fischer [5]). An Stelle der unklaren und ganz heterogene Dinge einschließenden Definitionen der Gärung schlägt Verf. die folgende vor: „Gärungen sind diejenigen durch niedere Organismen bewirkten, bioenergetischen — der Atmung verwandten und sie ganz oder teilweise vertretenden — Umsetzungen, deren Wesen in Umlagerung von Sauerstoffatomen innerhalb der gleichen Substanz, unter Entstehung neuer, vermehrter C—O-Bindungen beruht." Vom Begriff der Gärung auszuschließen und der Verdauung anzureihen sind die Spaltungen der höheren Kohlenhydrate (vom Disaccharid an), der Fette und der (mindestens der unlöslichen) Eiweißstoffe. Wir gelangen zu der folgenden, der Natur der Gärungserscheinungen möglichst gerecht werdenden Einteilung.

aerob:

I. Das gesamte Atemmaterial wird oxydiert
- A. mit atmospärischem Sauerstoff.
  1. Oxydierung von Kohlenstoffverbindungen.
     a) Endprodukt Kohlensäure: normale Atmung,
     b) Endprodukt organische Säuren: Essig-, Oxal-, Zitronen-, Äpfelsäure.
  2. Oxydierung von Stickstoffverbindungen zu Nitrit und Nitrat.
  3. Oxydierung von Schwefelwasserstoff zu Sulfat.
  4. ? Oxydierung von Eisenoxydul zu Eisenoxyd.

anaerob:

- B. mit Sauerstoff, der durch Reduktion (von Nitrat, Nitrit, Sulfat) gewonnen ist.
- C. durch Einlagerung von Wassermolekülen: Harnstoffgärung.

II. Das Atemmaterial wird zersetzt, ein Teil oxydiert, der andere Teil reduziert.
- A. intramolekulare Atmung bei höheren Organismen.
- B. echte Gärung bei Mikroorganismen.

Verf. hebt ausdrücklich hervor, daß sein System der Gärungen weder den Anspruch erhebt, vollständig zu sein, noch den, Abschluß und Endziel der Erkenntnis zu bedeuten.

1) Pharm. Zentralh. 1902. 555. 2) Apoth.-Ztg. 1902. 349.
3) Münch. med. Wchschr. 1902. 1204.
4) Samml. chem. u. chem. techn. Vortr. 1902. B. VII. 445.
5) Zentrbl. f. Bakt. u. Parask. Abt. II, 1902, B. IX, S. 394.

A. Wroblewski[1]) veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit über den *Buchnerschen Hefepreßsaft*, deren Resultate folgende sind: 1. Im Lauf des Auspressens fließt ein immer schwächer vergärender Saft aus. Derselbe dreht die Polarisationsebene nicht. 2. Die allgemeinen Ergebnisse der Studien Buchners über die Gärung ohne Hefezellen hat W. in Bezug auf die Kleinkulturen der Bier- und Weinhefe bestätigt. 3. Die Zymase diffundiert während der Gärung nicht aus den Zellen, folglich sind Alkohol und Kohlensäure Exkrete der Hefezelle. Auch das Invertin wirkt hauptsächlich in der Hefezelle. 4. Kleine Alkalimengen wirken stark erregend auf die Gärung, größere Alkalimengen heben die Gärung auf. Säuren wirken ebenfalls schädlich auf die Gärung. 5. Die Verdünnung mit Wasser vermindert die Vergärungsfähigkeit des Saftes unverhältnismäßig stark; mehrfache Verdünnung hebt diese Fähigkeit vollständig auf. 6. Das Formalin hebt schon in Mengen von 0,05 % die Zymasewirkung auf. Nitrite schaden der Gärung ebenfalls, freie $HNO_2$ wirkt noch schädlicher. Nitrite entwickeln mit dem Safte freien Stickstoff, was auf die denitrifizierenden Eigenschaften des Hefesaftes hinweist. — Etwa 15 % Alkohol schaden der Gärung und etwa 90 % heben dieselbe auf. 7. Bei der qualitativen Untersuchung des Hefesaftes wurden darin einige bei verschiedenen Temperaturen koagulierbare Eiweißstoffe gefunden, darunter Albumine und Globuline. Der bei 41° koagulierende Eiweißstoff besitzt gewisse mit der Zymase gemeinschaftliche Eigenschaften. Außerdem wurden im Safte folgende Stoffe gefunden: Proteosen, Peptone, Alkohol, Mucine, Mannosan, ein reduzierender Körper, Ameisensäure, eine andere flüchtige Säure, Fette, Lecithin, Cholesterin, Aldehydkörper, Tyrosin, Glutaminsäure, andere Amidosäuren, ein diastatisches und ein Glykogen spaltendes Enzym.

*Über die Reduktionswirkungen der Hefe und des Hefepreßsaftes sowie der Bakterien.* Von Martin Hahn[2]). Aus den Versuchen des Verf., welche bezüglich der Bakterien in Gemeinschaft mit Ed. Cathcart angestellt wurden, geht hervor, daß die Reduktionswirkung von der Bakterienzelle und nicht von ihren Stoffwechselprodukten ausgeht. Weitere Erfahrungen zeigten, daß aber auch hier die Reduktionswirkung nicht an die Vermehrungsfähigkeit der Zelle, also an das Leben derselben gebunden ist, denn es gelang auch hier, den Nachweis zu führen, daß abgetötete Zellen noch zu reduzieren vermögen. Preßsäfte aus Cholerabakterien und Staphylokokken reduzierten allerdings nicht mehr. Wenn man aber von den verschiedenen Bakterienarten Trockenpräparate nach einer modifizierten Albert'schen Methode darstellte und die in dem feinen Pulver enthaltenen, zum Teil noch lebenden Bakterien durch Erhitzen im Vakuum auf 110° völlig abtötete, so übte

1) Journ. f. prakt. Chem. 1901, 64, 1.
2) Münch. med. Wchschr. 1902, S. 595.

eine Suspension dieser Bakterienleiber in Bouillon noch immer eine starke, wenn auch abgeminderte Reduktionswirkung aus. Danach kann es kein Zweifel sein, daß auch bei den Bakterien wie bei den Hefezellen die Reduktionswirkung nicht von Stoffwechselprodukten ausgeht, auch nicht an das Leben der Zelle gebunden ist, sondern daß dieselbe wie bei der Hefezelle von einem enzymartigen Körper ausgeht, der in der Bakterienzelle enthalten ist.

*Über eine wesentliche Fehlerquelle im Nachweise der Diastasen;* von M. Emm. Pozzi-Escot [1]). Die allgemein zum qualitativen Nachweise der Diastasen benutzte Guajak-Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion ist insofern unzuverlässig, als eine ganze, weitverbreitete Klasse von Diastasen, die Hydrogenasen, diese Reaktion nicht giebt. So zersetzt z. B. die von O. Loew beschriebene Katalase das $H_2O_2$ sehr lebhaft, ohne indessen die Blaufärbung der Guajaktinktur hervorzurufen. Das Gleiche gilt von der Diastase des Aspergillus Oryzae, des Penicillium glaucum und a. m. Das Ausbleiben der Blaufärbung ist auf die durch die Hydrogenasen bewirkte Reduktion des Guajakosonids zurückzuführen. Andererseits beweist das Auftreten der Blaufärbung noch nicht die Abwesenheit der Hydrogenasen, wenn ein Gemisch von Diastasen vorliegt.

*Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente;* von Gab. Bertrand und R. Sazerac [2]). Man kann die beiden bekanntesten Essigfermente, das Mycoderma aceti Pasteur und das Bacterium xylinum Brown (Sorbosebakterium) leicht durch ihr Verhalten einer glyzerinhaltigen Nährlösung gegenüber von einander unterscheiden. Nach früheren Untersuchungen von Bertrand verwandelt nämlich das letztere Ferment, das Sorbosebakterium, das Glyzerin rasch in Dioxyaceton, während das erstere das Glyzerin nicht angreift, jedenfalls aber keine anderen Produkte, als die der vollständigen Verbrennung, erzeugt.

*Eine neue Methode zur Bestimmung der Pepsinwirkung* wurde von E. L. Spriggs [3]) mitgeteilt. Die Methode, welche praktische Bedeutung kaum besitzen, dürfte beruht auf der Bestimmung der Abnahme der Viskosität der mit Pepsin versetzten Eiweißlösungen.

*Der Einfluß des Alkohols auf die Pepsinwirkung* wurde von Eug. Thibault [4]) von neuem untersucht, mit dem vorauszusehenden Ergebnis, daß die Anwendung des Pepsins in alkoholhaltigen Präparaten unzweckmäßig ist, weil die Verdauungskraft schon bei Gegenwart von 1 % Alkohol beeinträchtigt wird und bei 10 % Alkohol gleich Null ist.

*Antipepsin* nennt H. Sachs [5]) einen Stoff, welcher in dem Serum von Gänsen enthalten ist, die eine Behandlung mit Pepsininjektionen unterworfen wurden. Das Antipepsin ist imstande die verdauende Wirkung des Pepsins aufzuheben.

---

1) Compt. rend. 134. 479—80. 2) Ebenda 132, 1504—7.
3) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 465.
4) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, No. 4.
5) D. med. Ztg. 1902, No. 54.

*Beiträge zur Kenntnis des Pankreatins;* von Maurice Bernard[1]). Verf. hat festgestellt, daß die peptonisierende Wirkung des Pankreatins bei längerer Aufbewahrung ziemlich schnell abnimmt, während die diastatische Wirkung länger vorhält. Größere Haltbarkeit zeigte ein mit Natriumbikarbonat vermischtes Pankreatin, welches nach einer Zeit von 4 Monaten an Wirksamkeit nur wenig eingebüßt hatte.

Das *physiologische Pankreassekret besitzt* nach Untersuchungen von C. Delezenne und A. Frouin[2]) *keine eigene verdauende Wirkung auf das Albumin.* Verff. haben nachgewiesen, daß der Pankreassaft, welcher dem Wirsungschen Kanal durch einen Katheter entnommen worden, also mit der Darmschleimhaut nicht in Berührung gekommen war, gegenüber Eiweiß kein eigenes Verdauungsvermögen besitzt, und daß die von Pavloff und seinen Schülern erhaltenen positiven Resultate auf eine durch die von Pavloff gewählte Arbeitsweise bedingte Beimengung von Darmsaft zurückzuführen ist. Infolgedessen wird auch, entgegen der Ansicht von Pavloff, das Albuminferment weder in Form von Zymogen, noch in der von aktivem Trypsin ausgeschieden, sondern dieses Ferment kann einfach ohne Mithilfe von Darmsaftferment (Enterokinase) nicht wirken. Der durch Katheterisieren gewonnene, gegen Eiweiß wirkungslose Pankreassaft erhält nämlich durch Zusatz von etwas Darmsaft höchst energische proteolytische Eigenschaften, während sich die Aktivität des nach dem Verfahren von Pavloff gewonnenen, Eiweiß energisch verdauenden Pankreassaftes durch einen Zusatz von Darmsaft nicht mehr steigern läßt.

*Pankreaspräparat und dessen Darstellung.* Ein Pankreaspräparat, das dem Magensaft widersteht, erhält man durch Mischen einer pankreatinhaltigen Lösung mit einer Tanninlösung, die Alkali enthält. Danach setzt man der Flüssigkeit noch eine andere Säure zu und sammelt den Niederschlag. Die Verbindung besteht aus 100 Teilen Pankreatin, chemisch gebunden mit 20 Teilen Tannin, sie ist charakterisert durch ihre Unlöslichkeit im Magensaft und ihre Löslichkeit im Darmsaft. Amer. Pat. 695254[3]).

*Darstellung kräftig wirkender Pankreasdrüsenpräparate.* D. R.-P. No. 129168 von Dr. Franz Thomas und Dr. W. Weber in Stolberg II, Rheinland. Es ist bekannt, daß das eiweißlösende Enzym der Pankreasdrüse, das Trypsin, durch Salicylsäure fällbar ist, daß aber ein Säureüberschuß das Enzym vernichtet. Man verwendet deshalb vorteilhafter statt der freien Säure deren Salze und fällt dann erst mit einer stärkeren Säure. Man versetzt z. B. einen wässrigen Pankreatin-Auszug mit salicylsaurem oder benzoësaurem Natrium und fällt mit Essigsäure aus. Der Niederschlag wird gewaschen, abgepreßt und getrocknet. Durch Alkalizusatz erhält man ein wasserlösliches Präparat[4]).

*Darstellung eines silberhaltigen Pankreaspräparates.* Der wässe-

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 934. 2) Compt. rend. 134, 1526—28.
3) Chem.-Ztg. 1902, 297. 4) Pharm. Ztg. 1902, 378.

rige Auszug des Pankreatins oder der Saft frischer Pankreasdrüsen wird durch ein Silbersalz ausgefällt. Der Niederschlag wird dekantiert, ausgewaschen und abgepreßt. Er kann durch Kochsalz, Natriumkarbonat oder dergleichen wasserlöslich gemacht werden. Trotz des Silbergehalts wirkt das Präparat auf Eiweißstoffe kräftig verdauend. D. R.-P. 128214. Dr. Fr. Thomas und Dr. W. Weber, Stollberg (Rh.).

*Schwermetallhaltige Pankreaspräparate.* Zur Herstellung dieser Präparate verwendet man den Auszug der frischen oder getrockneten Pankreasdrüse mit Wasser oder eine wässerige Pankreatinaufschlämmung, welche die Enzyme in gelöstem, die übrigen indifferenten Eiweißstoffe der Pankreasdrüse in suspendiertem Zustande enthält. Hierzu gibt man die Metallsalze (Eisen, Wismut, Quecksilber und Zink) in wässeriger oder, soweit es möglich ist, in alkoholischer Lösung zu. Es gehen die Enzyme in die Niederschläge, und die Produkte besitzen eine pankreatische, namentlich eiweißverdauende Wirkung. D. R.-P. 131640. Chem. Fabr. Rhenania, Aachen.

*Die Eiweißspaltung durch Papayotin* ist nach den Untersuchungen Emmerling's[1]), zu denen er das als rein garantierte Merck'sche Präparat und Blutfibrin benutzte, eine langsame; auch bedarf es öfteren Zusatzes neuen Enzyms, um größere Mengen Fibrin zu lösen. Bei alkalischer Reaktion der Flüssigkeit ist die Wirkung rascher, doch bedarf es auch da monatelanger Einwirkung. Es werden große Mengen Albumosen und Peptone, weniger Aminsäuren gebildet. Aus der Entstehung und Art der letzteren geht hervor, daß die Wirkung des Papayotins eine spezifisch tryptische ist. Von tiefer gehenden Spaltungsprodukten wurden noch gefunden: Arginin, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Glykokoll, Glutaminsäure, Alanin und Phenylalanin.

*Über Untersuchungen und Vorhandensein von labähnlichen Substanzen in Pflanzen* berichtete M. Javillier[2]). Zahlreiche Versuche, die hauptsächlich mit Lolium perenne vorgenommen wurden, ergaben das Vorhandensein eines labähnlichen Fermentes nicht nur in diesem, sondern auch in den Blättern von Anthriscus vulgaris L., Ranunculus bulbosus L., Plantago lanceolata L., Geranium molle L., Medicago lupulina L., Humulus lupulus L., Borrago officinalis L., Acer platanoides L., Delphinium consolida L., Digitalis purpurea L. und Amygdalus communis L., ferner in den Stempeln und Blättern von Lamium hybridum Vill., Lamium amplexicaule L., Euphorbia Lathyris L., Apium petroselinum L., sowie in den Blättern und Blumenblättern von Philadelphus coronarius L. und der ganzen Pflanze von Capsella bursa pastoris Mch. Eigenartig ist es, daß das sogen. Labkraut viel weniger aktive Substanz enthält als obige Pflanzen. Die Wirkung des Fermentes von Lolium perenne tritt auch in neutraler Lösung hervor, wird aber durch

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 76. 2) Bullet. des Scienc. Pharmacol. No. 6, Juin 1902; d. Pharm. Ztg. 1902, 728.

Säuren entschieden begünstigt, durch Alkalien dagegen verzögert, resp. ganz aufgehoben. Auch Kalksalze befördern die Wirkungsfähigkeit mit Ausnahme von Oxalaten, die hemmend einwirken.

*Nachweis von Rohrzucker in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin und von Glykosiden mit Hilfe von Emulsin;* von Em. Bourquelot[1]). Rohrzucker ist in einer großen Zahl von Pflanzen nachgewiesen worden. Noch häufiger aber dürfte er wegen der Ungenauigkeit der bisher zu seinem Nachweis benutzten Methoden den Experimentatoren entgangen sein. Ein sicheres Mittel zur Auffindung des Rohrzuckers in Pflanzenteilen ist, wie Verf. fand, das Hefeinvertin. Zwar spaltet dieses auch die Gentianose und Raffinose, doch kommen diese Zucker in den Pflanzen selten vor und sind außerdem durch ihre Spaltungsprodukte leicht vom Rohrzucker zu unterscheiden. So vermochte Verf. in den Knollen von Scrophularia nodosa ca. 4 g, in dem Perikarp von Cocos Yatai 25 g und in den Samen von Asparagus officinalis 15 g Rohrzucker pro Kilogramm nachzuweisen, indem er die Reaktionsflüssigkeit im Polarimeter und mit Fehlingscher Lösung untersuchte. Als nach dreitägiger Einwirkung des Invertins dieses durch Erhitzen der Flüssigkeit auf 100° vernichtet und der erkalteten Flüssigkeit darauf Emulsin zugesetzt wurde, zeigte es sich, daß lediglich bei der Scrophularia nodosa von neuem reduzierender Zucker gebildet wurde, ein Beweis, daß das Rhizom dieser Pflanze ein durch Emulsin spaltbares Glykosid enthält.

*Über die Gegenwart von Invertin oder Sucrase in den Trauben;* von V. Martinand[2]). Verf. fand in dem Saft aller Traubenarten, welche er sich verschaffen konnte, eine beträchtliche Menge Invertin (Sucrase). Um ein Eindringen von Invertin, welches aus den auf der Oberfläche der Trauben haftenden Hefe stammen könnte, in den Most zu verhüten, wurde die Oberfläche der Trauben vorher sorgfältig sterilisiert. Das Maximum der Wirkung des Invertins auf die Saccharose liegt zwischen 54 und 56° und in Bezug auf den Säuregehalt bei Gegenwart von 5—13 ‰ Essigsäure. Das Invertin des Traubensaftes passiert nicht das Porzellanfilter und wird z. T. schon durch die gewöhnlichen Papierfilter zurückgehalten. Durch diese Eigenschaften nähert sich das Invertin des Traubensaftes der durch Aspergillus niger ausgeschiedenen Diastase und unterscheidet sich dadurch von derjenigen der Wein- und Bierhefe. Zur Bestimmung dieser Diastase wurde die Methode von Fernbach benutzt und als Einheit eine Diastasemenge gewählt, welche im Stande ist, 0,2 g Saccharose innerhalb einer Stunde bei 56° und in Gegenwart von 1 ‰ Essigsäure zu invertieren. Diese Einheit wurde für die Jacquez-Traube bei $^1/_{10}$, für die Clairette-Traube bei $^3/_{10}$, für die blaue portugiesische Traube bei $^{38}/_{100}$ und für die Aramon-Traube bei $^4/_{10}$ ccm Most erreicht. Die in den Trauben enthaltene Sucrasemenge ist also eine recht beträchtliche. Die Diastase findet sich auch in den Blättern des Weinstockes; 2,5 g

1) Compt. rend. 133, 690—98. 2) Ebenda 131, 808—10.

der frischen Blätter entsprechen einer Sucraseeinheit. Sie scheint sich weniger leicht zu oxydieren, als die Diastasen anderer Provenienz, denn die getrockneten Korinthen enthalten noch eine beträchtliche Menge Sucrase. Andererseits verschwindet die Sucrase völlig in Weinen, welche eine starke Oxydation oder eine Infektionskrankheit durchgemacht haben. Man könnte auf diese Weise vielleicht die gesunden Weine von den kranken unterscheiden.

Den *Einfluß des Natriumfluorids auf die durch die Seminase bewirkte Saccharifikation der in dem Horneiweiß der Leguminosensamen enthaltenen Kohlehydrate* untersuchte H. Hérissey[1]). Die in einer Reihe von Leguminosensamen mit Horneiweiß sich findende Seminase besitzt nach den bekannten Untersuchungen von Bourquelot und Hérissey die Fähigkeit, die Kohlehydrate des Sameneiweißes in reduzierende Zucker, Mannose und Galaktose, zu spalten. Diese hydrolysierende Wirkung der Seminase wird, wie Verf. fand, durch einen Zusatz von Fluornatrium sehr begünstigt und zwar übertrifft das neutrale NaF in dieser Beziehung das Ammonium- und Kaliumflorid, sowie das sauere Kalium- und Natriumfluorid. Diese Eigenschaft des NaF ermöglicht eine bequeme Darstellungsweise der Mannose aus Leguminosensamen.

*Biochemische Wirkung des Nierenextraktes auf gewisse organische Verbindungen;* von E. Gérard[2]). In einer früheren Mitteilung über die biochemische Wirkung der Niere hatte Verf. gezeigt, daß das wässerige Extrakt dieses Organs das Kreatin durch Wasserabspaltung in Kreatinin zu überführen vermag, und daß diese Umwandlung diastatischer Natur ist. Seine Versuche mit dem Extrakt von zuvor vom Zellgewebe völlig befreiten Pferdenieren fortsetzend, fand Verf., daß dasselbe Glykogen in Glukose, Guajakol in Brenzkatechin, Oxalursäure in Oxalsäure, Laktose in Glukose und Galaktose verwandelt. Diese Hydratation, die übrigens mit dem zuvor zum Sieden erhitzten Nierenextrakt nicht eintritt, ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Diastasewirkung zurückzuführen. Bestätigt wird diese Auffassung dadurch, daß aus dem wässerigen Nierenextrakt durch Alkohol ein Enzym ausgefällt wird, welches in wässeriger Lösung die gleiche Wirkung wie das Nierenextrakt selbst zeigt. Diese diastatische Wirkung des wässerigen Nierenextraktes ist indessen keine besonders intensive, da Stärke und Inulin nicht hydrolysiert werden.

*Über das Philothion* berichtete Rey-Pailhade[3]). Dasselbe ist eine von ihm im Jahre 1888 entdeckte diastalische Substanz, die in lebenden animalischen und vegetabilischen Geweben weit verbreitet ist. Das Philothion läßt sich erkennen durch seine Wirkung auf freien Schwefel, mit dem es bei 40° C. Schwefelwasserstoff erzeugt und durch seine hydrogenisierende Wirkung auf gewisse Farbstoffe (Indigkarmin, Methylenblau u. s. w.), die es in Leukoderivate verwandelt. Dabei muß man mit vollständig ge-

---

1) Compt. rend. 133, 49—52. 2) Ebenda 134, 1248—50.
3) Chem.-Ztg. 1902, 780.

füllten Flaschen arbeiten, um die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft zu verhindern. Man kann das Ferment aus Bierhefe durch eine Anzahl von Reagentien (25 %igen Alkohol, Phenol, Chloroform, Äthylaldehyd, Natriumfluorid, Natriumchlorid, neutrales Kaliumtartrat u. s. w.) extrahieren, die den Saccharomyces abtöten und dann die Fermente und Eiweißstoffe auflösen. Die charakteristische Reaktion des Philothions ist die Übertragung von Wasserstoff an gewisse Substanzen, besonders Schwefel, freien Sauerstoff, Selen und Phosphor, unter Bildung von Gasen und Dämpfen, die von dem Blute der Tiere leicht absorbiert werden können, woraus sich die giftige Wirkung des Phosphors und Schwefels erklärt. Alkoholische Lösungen des Philothions zersetzen lebhaft unter eigener Zersetzung Wasserstoffperoxydlösungen. Freie salpetrige Säure vernichtet bei 40° C. Philothion sehr leicht, während 1 %ige Salpetersäure unter diesen Bedingungen wenig oder überhaupt nicht wirkt. Starke konzentrierte Säuren fällen das Philothion aus und zerstören es. Nach Pozzi-Escot kommt in japanischer Hefe eine hydrogenisierende Diastase vor, die Methylenblau entfärbt, aber auf Schwefel nicht wirkt, also von Philothion verschieden ist. Die Wirkung dieser Hydrogenasen auf freien Sauerstoff ist vom physiologischen Standpunkte sehr interessant, da man dadurch die Aufnahme von Sauerstoff aus der Umgebung durch lebende Gewebe verstehen lernt.

# III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

*Über natürliche und künstliche Immunität;* von Rud. Rapp[1].

*Beiträge zum Studium der Entstehung der Toxine* lieferte Zinow[2]. Durch Versuche mit verschiedenen Nährböden wurde festgestellt, daß Diphtherie- und Tetanusbacillen günstige Toxinbildung nur auf solchen Böden zeigen, die Eiweißkörper oder deren Derivate enthalten. Günstig wirkt dabei noch das Vorhandensein gewisser Salze, wie sie im Fleischextrakt vorhanden sind. Die Toxine scheinen nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau von Eiweißkörpern erzeugt zu werden. Die Menge des gebildeten Toxins hängt von der Art des Nährbodens ab; besonders günstig ist solcher aus Gehirnsubstanz. Bei diesen Versuchen gelang es, durch allmähliche Gewöhnung den Diphtheriebacillus zu einem, wenn auch nur kümmerlichen, Wachstume in rein mineralischer Nährlösung zu bringen, wobei er aber Virulenz und toxigenes Vermögen einbüßte.

*Cancroïn,* das Adamkiewick'sche Krebsserum läßt sich nach Heermann[3]) darstellen, indem man 10 g einer 25 %igen Lösung von Neurin mit Zitronensäure (1,82 g) neutralisiert, 1,25 g Karbolsäure hinzufügt und mit Wasser auf 27 g auffüllt. Aus dieser Stammlösung werden die Verdünnungen mit destilliertem Wasser hergestellt.

*Diabetes-Heilserum.* Zur Bekämpfung von Krankheiten, die von einer mangelhaften Funktion der Nebennieren herrühren (z. B. Zuckerkrankheit), bringt man nach dem E. Merck in Darmstadt erteilten D. R.-P. No. 131 648 Tieren steigende Dosen von Nebennierensaft bei, wodurch regelmäßig Glykosurie (Zuckerausscheidung) hervorgerufen wird, und entnimmt den überlebenden Tieren Blut. Wird dieses Blut einem Tiere subkutan oder intravenös eingespritzt, so soll es gegen die Wirkung einer Einspritzung von Nebennierensaft immun machen[4].

---

1) Pharm. Centralh. 1902, 397. 2) Chem.-Ztg. 1902, 54.
3) Berl. klin. Wchschr. 1902, No. 36. 4) Pharm. Ztg. 1902, 428.

*Über eine neue Art von Diphtherieserum;* von A. Wassermann[1]). Bekanntlich unterscheiden wir zwei Gruppen von Immunseris, die von Behring, Ehrlich und Roux zuerst näher studierten antitoxischen, und die von Metschnikoff, R. Pfeiffer und dem Verf. davon unterschiedenen baktericiden Sera. Die ersteren wirken ausschließlich auf die vom Bakterienleib abgeschiedenen spezifischen Gifte (Behrings Serum), während die letzteren ihre Wirkung ausschließlich auf die dem Bakterienleib angehörenden Stoffe entfalten. Diese Wirkung der baktericiden Sera auf die Bakterien äußert sich nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen in dreierlei Weise. Erstens durch die Abtötung und Auflösung der Bakterien, indem der im baktericiden Serum enthaltene spezifische Immunkörper die verdauenden Fermente der normalen Körpersäfte, die Komplemente auf die betreffende Bakterienart konzentriert und so zur Verdauung bringt (Ehrlich). Zweitens durch das Phänomen der Agglutination, indem in allen bisher bekannten baktericiden Seris spezifische Stoffe enthalten sind, die sich mit dem Bakterienleibe binden und im Verfolge damit eine makroskopisch sichtbare Zusammenballung der Mikroorganismen in einer bis dahin homogenen diffusen Bakteriensuspension erzeugen (Gruber-Durham). Drittens durch das Phänomen der Präzipitation, indem im baktericiden Immunserum Stoffe vorhanden sind, die mit gewissen aus den zerfallenen Bakterienleibern ausgelaugten Stoffen sich chemisch binden und diese zur Koagulation, zur Fällung bringen. Setzt man also genügend wirksames baktericides Serum zu einer klaren Flüssigkeit, welche derartige Eiweißsubstanzen des betreffenden Bakterienleibes gelöst enthält, so entsteht sehr rasch ein flockiger Niederschlag (Braus). Alle hier aufgezählten Funktionen des baktericiden Serums äußern sich demnach ausschließlich auf den Leib der Bakterien oder die die Leibessubstanz derselben bildenden Stoffe, während das Antitoxin keines der drei Phänomen hervorruft, da es zu dem Bakterienleib selbst keine Avidität besitzt. Das Bestreben des Verf. ging nun dahin, auch für Diphtheriebacillen ein Serum zu erzielen, das nicht wie das bisher bekannte rein antitoxisch ist, sondern auf die Leibessubstanzen der Diphtheriebacillen selbst wirkt. Dies ist auch gelungen. Scharf getrocknete Diphtheriebacillen werden im Achatmörser feinstens zerrieben und 1 g mit 20 ccm einer 0,1 %igen Äthylendiaminlösung mehrere Stunden im Schüttelapparate behandelt, dann 24 Stunden stehen gelassen und filtriert oder zentrifugiert. Behufs Neutralisation des in dieser Flüssigkeit noch vorhandenen Diphtherietoxins wird dieselbe mit einer genügenden Menge Diphtherieantitoxins versetzt. Spritzt man diese Flüssigkeit in Pausen mehrfach intravenös ein, so erhält man aus dem Blute der so behandelten Tiere ein Serum, das nur baktericid wirkt. Ob dieses Serum für die Praxis von Bedeutung sein wird, ist noch unentschieden.

*Die Wirkungsdauer des Diphtherieheilserum* hat unlängst

1) Dtsch med. Wchschr. 1902, S. 785.

Chiadıni festzustellen versucht. Nach den von C. im pharmakologischen Institut in Bologna an verschiedenen Serumarten, auch dem Behring'schen, angestellten Prüfungen sind nach einer Dauer von 4 Jahren die Antitoxine des Serum unwirksam, mit 3 Jahren ist die Kraft derselben schon erheblich herabgesetzt. 2 Jahre lang kann ein Serum gut seine Wirksamkeit bewahren, Veränderung der physischen Beschaffenheit (Trübung) braucht nicht diese Wirksamkeit zu beeinträchtigen. Antiseptische Zusätze haben auf die Wirksamkeit der Toxine keinen Einfluß. Das Licht und Temperaturdifferenzen, wie sie für gewöhnlich in Betracht kommen, schädigen die Wirksamkeit ebenfalls nicht[1]).

*Eiweißfreies Diphtherieantitoxin* hat Pröscher[2]) dargestellt. Den Weg, den er zur Erhaltung eines derartigen Präparates genommen hat, will er demnächst mitteilen. Ausgegangen ist er von einem 400fachen Serum. Chemisch unterscheidet sich das eiweißfreie von dem eiweißhaltigen Diphtherieantitoxin durch die Biuretreaktion, welche bei ersterem eine rein blaue Lösung, bei dem anderen eine starke Violettfärbung hervorruft, während Millons und Adamkiewiczs Reagens, die Xanthoproteïnreaktion, Ferrocyankalium mit Essigsäure, Gerb- oder Pikrinsäure, Sublimat und Platinchlorid in letzterem Niederschläge hervorriefen, blieben bei ersterem dieselben aber aus. Die Immunitätseinheiten waren auf 380 gesunken, ohne daß das Serum sonst an Wirkung verloren hatte.

*Serum gegen Kretinismus und Myxoedem* (D. R.-P. No. 131495 von E. Merck in Darmstadt). Die Erfindung bezweckt die Herstellung von Schutzkörpern gegen Krankheiten oder Störungen des Organismus, welche mit der Schilddrüse in Zusammenhang stehen, z. B. Myxoedem und Kretinismus überhaupt. Die Wirkung der Körper wird aufgefaßt als die eines Gegengiftes oder eines immunisierenden Körpers gegenüber solchen Giften, deren Unschädlichmachung die Aufgabe der Schilddrüse ist. Um diesen Schutzkörper zu erhalten, entfernt man die Schilddrüse von Tieren ganz oder teilweise oder stört die Tätigkeit der Schilddrüse so weit oder überbürdet ihre Leistungsfähigkeit derart, daß das Tier zur Antitoxinbildung angeregt wird. Aus diesem durch geeignete Behandlung lebend erhaltenen Tiere gewinnt man dann das Serum. Man kann so verfahren, daß man ein der Schilddrüse gänzlich beraubtes Tier der Selbstvergiftung erliegen läßt, sodann dessen durch diesen Eingriff giftig gewordene Organe, z. B. das Zentralnervensystem, zur Anregung einer Antitoxinbildung im Serum bei einem anderen Tiere benutzt und dann aus diesem das Serum gewinnt[3]).

*Über Streptokokkensera;* von Piorkowski[4]). P. hat im Vereine mit Jess ein Schutz- und Heilserum für die Pferdedruse hergestellt. Im frischen Eiter bei dieser Pferdekrankheit findet man sehr lang gewundene Streptokokken, die, durch das Plattenverfahren

1) Gazzetta degli ospedali 1902, No. 60; d. Pharm. Ztg. 1902, 847.
2) Münch. Med. Wochenschr. 1902, 1176. 3) Pharm. Ztg. 1902, 460.
4) Zentralbl. f. Bakt. u. Parask. 1902, I. Abt., B. 32, S. 820.

isoliert, für die jedesmaligen Injektionszwecke stets von neuem reingezüchtet werden müssen, um virulent für die Serumbereitung verwendet werden zu können. Zur Herstellung des Serums eignen sich am besten große Haustiere, namentlich Pferde, die die in der üblichen Weise allmählich gesteigerte Dosen eingespritzt erhalten. Die bei verschiedenen Remontedepots und einer großen Zahl in Privatbesitz befindlicher Pferde ausgeführten Versuche haben bisher recht gute Erfolge gezeitigt. Es genügt meist eine Injektion von 10 ccm; für Heilzwecke muß die Dosis je nach der Ausbreitung der Krankheit verdoppelt oder verdreifacht werden.

*Serum gegen Gelenkrheumatismus.* Von der Ansicht ausgehend, daß der akute Gelenkrheumatismus eine Streptokokkeninfektion sei und daß man die Gelenkschwellungen als reaktive Vorgänge zu betrachten habe, hat Menzer[1]) durch E. Merck in Darmstadt nach Tavel's Angaben ein Serum herstellen lassen, um jene Reaktion zu steigern und damit eine Heilung des Rheumatismus zu erzielen. Das zur Anwendung gelangte Serum agglutinierte Anginastreptokokken. Bei 7 Fällen von Gelenkrheumatismus trat unmittelbar nach der Einspritzung (20—50 ccm) Fieber und stärkere Schwellung der Gelenke auf (Reaktion!), allmählich traten diese Erscheinungen dann zurück und führten in durchschnittlich 7 Tagen zur Abheilung des Rheumatismus. Ferner will Menzer mit diesem Serum auch bei anderen Streptokokkeninfektionen, sowie bei Tuberkulose Erfolge erzielt haben.

*Die chemische Natur des Tetanustoxins;* von Hayashi[2]).

*Thyreoidserum* (Antithyreoidin Moebius) hat E. Merck nach Angaben von Moebius hergestellt. Dasselbe ist Blutserum von Tieren, denen man ca. 6 Wochen vor dem ersten Aderlaß die Schilddrüse exstirpiert hat; das von Merck in Verkehr gebrachte Präparat ist thyreoidectomierten Hammeln entnommen und mit einem Zusatz von 0,5 % Karbolsäure versetzt. Es wird in mit Korkstöpseln verschlossenen Gläsern à 10 ccm abgefüllt und ist bei entsprechender Aufbewahrung unbegrenzte Zeit haltbar. Die Anwendung des Serums erfolgt nach den Erfahrungen des Erfinders am besten nicht subkutan, sondern innerlich, und zwar 5 g jeden zweiten Tag in einem Eßlöffel voll Wein. Moebius konstatierte bald nach Anwendung des Serums eine deutliche Verkleinerung der Kropfbildung. Was das Serum aber gegenüber den Schilddrüsentabletten besonders auszeichnen dürfte, ist das Fehlen von unangenehmen Nebenwirkungen[3]).

*Darstellung eines Schutzserums.* D. R.-P. No. 132608 von E. Merck in Darmstadt. Füttert man Hunde mit Schilddrüsen in allmählich steigenden Mengen, so bildet sich in ihrem Blute ein Schutzstoff, welcher gegen die bei ungenügender Funktion der Schilddrüse auftretenden Kranhheiten, z. B. Morbus Basedowii, verwendet werden kann[4]).

---

1) Münch. Med. Wschr. 1902, No. 20; d. Pharm. Ztg. 1902, 428.
2) Arch. f. exp. Path. 1901, Heft 1 u. 2.
3) Pharm. Ztg. 1902, 758. 4) Ebenda 1902, 562.

*Rodagen.* Burghart und Blumenthal[1]) haben festgestellt, daß der Morbus Basedowii in günstiger Weise dadurch zu beeinflussen ist, daß man den Kranken Blut oder Milch entkropfter Ziegen einverleibt. Die längere Darreichung von Ziegenmilch stößt aber meist auf große Schwierigkeiten. Die vereinigten chemischen Werke in Charlottenburg haben es daher unternommen, aus der Milch thyreoidektomierter Ziegen ein Präparat herzustellen, das den wirksamen Körper in konzentrierter Form enthält, unbegrenzt haltbar und leicht verwendbar ist, dabei aber längere Zeit ohne Widerwillen genommen wird. Der besseren Haltbarkeit und Dosierbarkeit wegen bringen sie das Präparat, welches sie Rodagen nennen, mit 50 % Milchzucker verrieben in den Handel. Es wird in täglichen Dosen von 5—10 g gegeben und zwar längere Zeit hindurch.

*Tuberkulocidin Klebs und Tuberkulin Koch;* von Ernst Klebs[2]). Verf. macht auf die zwischen den genannten Präparaten bestehenden, durch die Darstellungsmethoden bedingten Unterschiede aufmerksam.

*Gewinnung der wirksamen Substanz der Nebenniere.* Nach dem vorliegenden Verfahren wird ein auf übliche Weise aus der die Nebenniere bildenden Drüse des Rindes, Schafes oder dergl. unter Vermeidung von Oxydation gewonnener und durch geeignete Mittel von den unwirksamen und verunreinigenden Substanzen, wie Albumin, Phosphate und dergl. befreiter wässeriger Auszug im Vakuum so lange destilliert oder eingedunstet, bis die Flüssigkeit ein spez. Gewicht von 1,05—1,15 zeigt. Diese konzentrierte Lösung wird unter Vermeidung der Überhitzung vorsichtig und allmählich mit einer etwa 30 %igen Lösung eines kaustischen Alkalis solange versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalische Reaktionen angenommen hat. Nunmehr wird in der Flüssigkeit eine dem halben Molekulargewichte des verwendeten kaustischen Alkalis entsprechende Menge von Chlorammonium gelöst. Nach 12—24 stündigem Stehen scheidet sich die wirksame Substanz in kristallinischer Form aus. Dieselbe Wirkung wie Chlorammonium, nämlich zu vermeiden, daß das überschüssige Alkali die gefällte Substanz wieder löst, haben auch andere Salze des Ammoniaks und schwache oder stark verdünnte Säuren, besonders Kohlensäure. Die so erhaltenen, abfiltrierten, mit Wasser und Alkohol gewaschenen und getrockneten Kristalle sind in kaltem Wasser schwer, in schwachen Ätzalkali- oder Säurelösungen leicht löslich und stellen das wirksame Prinzip der Nebenniere dar. D. R.-P. 131496. J. Takamine, New-York.

*Über das Verhalten von Epinephrin,* des den Blutdruck erhöhenden Bestandteils der Suprarenaldrüse, macht Abel[3]) folgende Mitteilungen. In natürlichem Zustande reduziert es Silbernitrat und andere Metallsalze, nicht aber Fehlingsche Lösung. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder mit Zinn und Salzsäure,

1) Festschr. f. Ernst Leyden, Berlin 1902; d. Pharm. Ztg. 1902, 460.
2) Pharm. Ztg. 1902, 837. 3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 23.

oder nach der Verseifung seines Benzoyl- oder Acetylderivates im Autoklaven reduziert es alkalische Kupferlösung energisch. Gleichzeitig ändern sich auch andere Eigenschaften. Es wird nicht mehr so leicht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak oxydiert und kristallisiert leichter. Das Adrenalin genannte Handelspräparat reduziert auch Kupfersulfat; es scheint aber ein Gemisch von echtem und reduziertem Epinephrin und Spuren fremder stickstoffreicher Substanzen zu sein. Das reduzierte Epinephrin entspricht der Formel $C_{10}H_{11}NO_3$; die v. Fürthsche Angabe, es sei Tetrahydrodioxypyridin oder Dihydrodioxypyridin ist nicht mehr haltbar. Das reduzierte Epinephrin kann 4 Säureradikale aufnehmen. Mit benzolthiosulfonsaurem Kali und Eisenchlorid gibt es eine smaragdgrüne Färbung, auf die eine kolorimetrische Bestimmungsmethode gegründet werden kann.

*Darstellung eines Gehirnbestandteiles;* von C. Zerbe. Zieht man bald nach dem Schlachten entnommenes Tiergehirn mit Äther aus und versetzt den Auszug mit Aceton, so verbleibt in der Äther-Acetonlösung das gesamte Cholesterin, während sich als Niederschlag mehrere Bestandteile abscheiden. Um hieraus die Myelinsubstanz zu isolieren, löst man den von der Lösung getrennten Niederschlag wiederum in Äther. Hierbei bleibt das Protagon zurück, während in dem reinen Äther außer dem Lecithin benannten freien Bestandteile des Gehirns auch die Myelinsubstanz übergeht. Beide Substanzen lassen sich trennen durch Zusatz von Alkohol zur ätherischen Lösung; die Myelinsubstanz fällt aus. Nach Waschen mit Alkohol und Aceton hinterbleibt die Myelinsubstanz als eine gelblich weiße, amorphe Masse, die bei Licht bald eine lehmgelbe Farbe annimmt. Die Substanz ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform und wird durch Alkohol oder Aceton gefällt. Sie soll medizinische Verwendung finden. D. R.-P. 127351.

*Über die hämolytische Wirkung des Cobragiftes;* von A. Calmette[1]). Bekanntlich wirkt die Mehrzahl der Schlangengifte, insbesondere das Cobragift, lösend auf die roten Blutkörperchen der Warmblüter. Nach Flexner und Noguchi kann die hämolytische Wirkung des Giftes nur bei Gegenwart der Serumalexine eintreten, da nach ihren Beobachtungen die mit physiologischer Lösung gewaschenen und vom Serum befreiten Blutkörperchen vom Gift nicht mehr gelöst werden. Im Gegensatz hierzu hat nun der Verf. gefunden, daß normales, auf 62° und darüber erhitzt gewesenes, also alexinfreies Serum die Hämolyse der gewaschenen roten Blutkörperchen mehr begünstigt, als unverändertes, alexinhaltiges Serum, welch letzteres vielmehr, im Überschuß zugesetzt, die Hämolyse geradezu verzögert. Es muß demnach das Blut — untersucht wurde Pferde-, Hunde-, Kaninchen-, Meerschweinchen- und Hühnerblut — ein natürliches Antihämolysin enthalten, welches bis zu einem gewissen Grade die roten Blutkörperchen gegen die lösende Wirkung des Giftes zu schützen im stande ist und, wie die Alexine,

1) Compt. rend. 134, 1446—47.

durch Erhitzen über 56° vernichtet wird. Die hämolysierende Substanz des Cobragiftes ist weit widerstandsfähiger gegen Hitze, sie geht erst durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 100° zu Grunde. Weiter läßt sich aus der Beobachtung, daß ein mit der dreifachen Menge Wasser verdünntes, 20 Minuten lang auf 80° erhitzt gewesenes Serum noch fähig ist, die gewaschenen roten Blutkörperchen gegen das Gift empfindlich zu machen, folgern, daß das Blut neben dem thermolabilen Antihämolysin einen spezifischen, thermostabilen Sensibilisator enthält. Die gewaschenen, also nicht hämolysierbaren roten Blutkörperchen vermögen das Gift zu fixieren, denn solche Blutkörperchen werden sofort gelöst, wenn sie nachträglich mit normalem, auf 62° erhitzt gewesenem Serum zusammengebracht werden. Man kann daher aus dem Vorhergegangenen schließen, daß die roten Blutkörperchen eines durch Antischlangengiftserum immun gemachten Tieres sofort hämolysierbar werden, wenn sie durch Waschen und Zentrifugieren von ihrem Serum befreit, mit einer geringen Menge Cobragift und etwas alexinfreiem Serum zusammengebracht werden.

---

# IV. Galenische Präparate.

## Aquae.

*Eine kolorimetrische Prüfung von Aqua Amygdalarum amararum* läßt sich nach E. Durieu[1]) darauf gründen, daß Cyanalkali mit Pikrinsäure isopurpursaures Alkali von schön kirschroter Farbe bildet. Mischt man z. B. 2,5 ccm eines vorschriftsmäßigen Bittermandelwassers (mit 0,1 % HCN) mit 5 Tropfen 20 %iger Natronlauge und 2 ccm 1 %iger Pikrinsäure, so zeigt sich zunächst nur die gelbe Färbung der letzteren, sehr bald aber verdunkelt sich dieselbe, um schließlich in Purpur- oder Kirschroth überzugehen. Es geben aber auch schon geringere Mengen des Wassers, z. B. 0,5 ccm, dieselbe Reaktion, so daß man sich durch entsprechende Verdünnung eines nachweislich 0,1 %igen Wassers Kontrollösungen herstellen kann, mit denen dann das zu prüfende Wasser in bekannter Weise zu vergleichen sein würde.

*Aqua Aurantii Florum;* von Duyk[2]). Die belgische Pharmakopöe-Kommission hat vorgeschlagen, Aqua Aurantii Florum und Aqua Rosae durch Mischen von destilliertem Wasser mit den entsprechenden ätherischen Ölen herzustellen. Der Verf. warnt nachdrücklich vor dieser Bereitungsweise, da sich die auf diesem Wege dargestellten Wässer sehr wesentlich von den durch Destillation aus Blüten gewonnenen unterscheiden. Er stellte im besonderen Versuche mit Aqua Aurantii Florum an, indem er aus 4 kg mit Salz konservierter Orangeblüten, die er von einem der ersten Häuser in Grasse bezogen hatte, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser lege artis 11 l Aqua Aurantii Florum abdestillierte, die in vier Fraktionen aufgefangen wurden. Fraktion I roch sehr angenehm, war schwach getrübt und gelblich gefärbt; auf der Oberfläche schwammen einige Öltröpfchen. Beim Verreiben zwischen den Händen entwickelte sich ein sehr lange anhaftender, sehr angenehmer Geruch, der sich von dem des Neroliöles ganz wesentlich unterschied. Fraktion II hatte ebenfalls einen angenehmen Geruch

---

1) Bull. Sc. pharm. 1902, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1902, 447.
2) Bull. de la Soc. royale de Pharm. de Bruxelles 1902, S. 20.

und zeigte eine schwache ölige Schicht. Fraktion III zeigte nur einen schwachen Geruch, während Fraktion IV unangenehm krautartig roch. Mit Salpetersäure gaben die ersten beiden Fraktionen eine schön rosenrote Färbung, Fraktion III gab noch eine deutliche, aber etwas blasse Rotfärbung, Fraktion IV färbte sich nur noch sehr schwach rosa. Nesslers Reagens verursachte in allen Fraktionen Niederschläge bezw. Trübungen; in Fraktion I war der Niederschlag am stärksten, Fraktion IV wurde nur opalisierend getrübt. In dem durch Vermischen von destilliertem Wasser mit Neroliöl bereiteten „Orangeblütenwasser" trat weder mit Salpetersäure noch mit Nesslers Reagens eine Reaktion ein. Die Reaktion ist auf die Gegenwart eines Aldehyds zurückzuführen, welcher in dem Neroliöl nicht enthalten ist. Bewahrt man das Orangeblütenwasser in schlecht verschlossenen Gefäßen auf, so gibt es nach kurzer Zeit mit Salpetersäure nur eine schwache Rosafärbung, mit Nesslers Reagens entsteht eine mehr oder weniger starke rotgelbe Fällung, welche wahrscheinlich von Ammoniak, das durch Gärungsprozesse entstanden ist, herrührt. Bringt man das frisch bereitete Orangeblütenwasser in Gläser, welche vorher bei 110° C. sterilisiert sind, und pasteurisiert dann das Wasser 3 Tage hindurch bei etwa 70° C., so hält sich dasselbe unbeschränkt. Man sollte daher Aqua Florum Aurantii stets selbst durch Destillation bereiten.

*Der Zimtsäuregehalt des Zimtwassers*, der sich nach einigem Stehen durch Oxydation des Zimtaldehyds stets vorfindet, darf nach Eug. Holdermann[1]) nicht unberücksichtigt bleiben, wenn das Wasser zur Darstellung von Liquor Ferri albuminati Anwendung finden soll. Die Wirkung der Säure äußert sich in einer beim Lagern auftretenden Wiederausscheidung des Eisenalbuminates, die sich in dem Maße mehrt, als die alkalische Reaktion der Flüssigkeit zurückgeht. Ein Jahr altes Zimtwasser enthält nach des Verf. Versuchen 0,1776 % Zimtsäure, frisches 0,0888 %. 100 g Zimtwasser mit 0,1776 % Zimtsäure vermögen demnach 0,048 g NaOH zu neutralisieren oder die alkalische Wirkung von 0,32 g, also mehr als 10 % der zur Darstellung von 1 kg Liquor Ferri albumin. vorgeschriebenen 3 g Natronlauge aufzuheben.

## Capsulae.

*Neue Oblaten* und ein dazu gehöriger *Verschlußapparat* wurden von F. Ševčik[2]) konstruiert. Die Oblaten werden ohne Anwendung von Wasser oder eines Klebemittels geschlossen.

## Decocta et Infusa.

*Die Bereitung von Dekokten und Infusen;* von P. van der Wielen[3]). Verf. macht auf einen Fehler bei der jetzigen Bereitungsweise von Dekokten und Infusen aufmerksam. Die flüssigen

1) Pharm. Centralh. 1902, 21. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 137 Abbldg.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 28.

Arzneipräparate (Aceta, Tincturae, Vina) werden durch Ausziehen einer bestimmten Menge Grundstoff mit einer bestimmten Menge Flüssigkeit bereitet, wobei diejenige Menge Menstruum außer acht gelassen wird, welche im Grundstoff nach dem Pressen zurückbleibt. Bei Tinctura Chinae z. B., bereitet aus 1 Teile Rinde und 5 Teilen Spiritus dilutus, erhält man ein Präparat, welches sich betr. der wirksamen Bestandteile ungefähr wie 1 : 5 verhält. Das Verhältnis rechtfertigt sich dadurch, daß die Tinktur ± 7 % Trockenmasse, die ausgezogene Droge ± 10 % Feuchtigkeit enthält; für 20 g Rinde mit 100 g Spiritus würde die Flüssigkeit ± 102 g betragen. Das Verhältnis ist genau nicht 1 : 5 sondern 1 : 5,48. Bei einigen Tinkturen liegt das Verhältnis näher bei 1 : 5, bei anderen ferner, die höchste Abweichung zeigt sich bei vollständiger Löslichkeit der Droge, nämlich 1 : 6, wie bei Tinctura Aloes. Nun die Dekokta und Infusa. Bei ihrer Bereitung geht man davon aus, daß 10 g Droge 100 g Kolatur liefern sollen, die man durch Übergießen einer größeren Menge Wasser erhält mit der Berücksichtigung, daß die Droge doppelt so viel Wasser aufnimmt als ihr Gewicht beträgt. Beim Kolieren hat man dann nach dem Verhältnis von 10 g Droge zu 100 g Kolatur ein Gemengsel von 120 g Wasser + 10 g Droge; ist diese Cortex Chinae, so gibt sie an das Wasser ± 2,5 g feste Bestandteile ab, während noch durch ± 1 g Feuchtigkeit die Flüssigkeitsmenge auf 123,5 g gebracht wird; sie enthält also die löslichen Bestandteile von 10 g Chinarinde. Das Verhältnis der Kolatur zur Rinde ist also 123,5 : 10 oder 100 : 8,1, was sicher nicht beabsichtigt war. Nimmt man statt 100 g Kolatur 100 ccm, dann können die gelösten Extraktivstoffe außer acht gelassen werden und das Verhältnis würde sich auf 100 : 8,33 stellen. Soll also der Anweisung des Arztes streng Folge geleistet werden, dann müßte der Apotheker mit diesem Umstand rechnen und mehr Droge nehmen, dessen Quantum von diesen und jenen Verhältnissen abhängen würde. In den meisten Fällen wären für $^{10}/_{100}$ (ccm Kolatur) 14 g Droge die entsprechende Menge mit 140 g Wasser. Anders verhält sich die Sache noch bei Dekokten und Infusen von verschiedener Stärke; Infusum Salviae z. B. wird 40 : 200 und 10 : 200 verordnet, das erstere soll dann nämlich viermal so stark sein als das andere. Bei Herstellung des Infusum $^{40}/_{200}$ (ccm Kolatur) würde man nach obiger Vorschrift unter Nichtberücksichtigung der gelösten Extraktivstoffe 40 g Folia Salviae und 280 g Wasser nehmen, also 40 : 280 oder 14,3 : 100, beim zweiten 10 : 220 = 4,55 : 100; das Verhältnis der beiden Präparate ist also 3,14 : 1 und nicht 4 : 1, was doch bezweckt war. Verf. schließt daran den Wunsch, daß für die Bereitung von Dekokten und Infusen eine Methode vorgeschrieben werde, nach welcher die Kolaturen einen bestimmten Gehalt an löslichen Bestandteilen der Droge haben.

*Beiträge zur Bereitung von Abkochungen und Aufgüssen in der Apotheke;* von J. Varges[1]). Verf. hat Untersuchungen dar-

1) Pharm. Centralh. 1902, 87.

über angestellt, ob es zweckmäßig ist, wenn mehrere gleichartige Dekokte und Infuse, wenn sie gleichzeitig verschrieben werden, zusammen bereitet werden. Er kommt zu dem jedenfalls nicht berechtigten Schlusse, daß jedes einzelne Dekokt oder Infusum für sich anzusetzen ist, weil dadurch eine höhere Extraktausbeute erzielt wird. Die von A. Conrady gemachten Vorschläge zur Bereitung der Dekokte und Infuse durch heiße Perkolation werden vom Verf. verworfen.

*Beiträge zur Bereitung von Abkochungen und Aufgüssen;* von A. Conrady[1]). Verf. kritisiert die von Varges aufgestellten Behauptungen, soweit dieselben sich auf das von Conrady empfohlene Perkolationsverfahren beziehen.

*Zur schnellen Unterscheidung eines Infusum Ipecacuanhae und Infusum Senegae* empfiehlt F. Utz[2]) die im deutschen Arzneibuch III beschriebene Identitätsreaktion. Man macht die Mixtur stark mit Salzsäure sauer und fügt Jodwasser hinzu. Das Ausbleiben einer blauen Färbung, sowie das Ausbleiben einer Reaktion mit Mayers Reagens ergiebt, daß ein Infusum Senegae vorliegt. Auch Gemische beider Infusen sind auf diese Weise leicht erkennbar.

## Emplastra.

*Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Emplastrum Hydrargyri;* von Rich. Firbas[3]). Verf. empfiehlt die von Glücksmann angegebenen Methoden zur Bestimmung des Quecksilbers mit einigen Abänderungen. Zum Aufschließen von 5 g Pflaster verwendet man am besten Erlenmeyersche Kölbchen mit aufgesetztem Glasrohr. In diese bringt man 5 g Pflaster und 75 ccm verdünnte Salpetersäure, erhitzt anfangs auf dem Wasserbade, schließlich vorsichtig über freier Flamme. Da der Fettkuchen hartnäckig Quecksilbersalz zurückhält, muß er mit warmem Wasser zweckmäßig so lange ausgewaschen werden, bis das Gesamtfiltrat 500 ccm beträgt. Eine störende Einwirkung auf das Ergebnis der Untersuchung übt der Bleigehalt der Flüssigkeit nicht aus; nur ist es bei der Kalomelmethode nötig, das nach Zusatz der Salzsäure etwa gebildete Bleichlorid durch entsprechende Verdünnung in Lösung zu halten, was durch die zur Auslaugung des Fettkuchens erforderliche Wassermenge bereits geschieht. Eine eventuell zu weit gehende Reduktion des Kalomels zu metallischem Quecksilber kann durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd verhütet werden. Bei der Oxalatmethode empfiehlt es sich, vor der Titration mit Kaliumpermanganat, das Blei quantitativ mit verdünnter Schwefelsäure zu entfernen. Verf. fand, daß der Quecksilbergehalt des Pflasters sinkt, je länger man letzteres bei der Bereitung, beim Streichen u. s. w. der Wärme aussetzt. Die käuflichen gestrichenen Pflaster zeigten daher mit einer Ausnahme einen geringeren als den vorschriftsmässigen Quecksilbergehalt. Bei Aufbewahrung des

1) Pharm. Centralh. 1902, 118. 2) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 92.
3) Ztschr. d. allg österr. A.-V. 1901, 1374.

Pflasters in geschlossenen Kartons bleibt der Quecksilbergehalt nahezu, bei Aufbewahrung in Blechbüchsen ganz unverändert.

Ein *Emplastrum Minii* französischer Herkunft untersuchte K. Dieterich[1]). Das Pflaster enthielt keine Spur von Mennige sondern war mit Zinnober gefärbt.

Einen *Pflasterstreichapparat,* der das Streichen von Pflaster in verschiedener Breite (bis herab zu 4,5 cm) gestattet, hat die Firma G. Böcklen in Leipzig nach den Angaben von Conrad Stich konstruiert[2]).

## Extracta.

*Bereitung narkotischer Extrakte aus dem Kraute oder aus den Blättern;* von L. van Itallie[3]). Die holländische Pharmakopöe läßt die betreffenden narkotischen Extrakte aus dem Kraute, das D. A.-B. IV. aus den oberirdischen Teilen der Pflanze herstellen. Verf. hat sowohl aus den Blättern als auch aus dem Kraute von Aconitum, Belladonna und Hyoscyamus Extrakte bereitet, welche sämtlich auf einen 25 %igen Wassergehalt gebracht wurden und bei der Untersuchung folgende Resultate lieferten. Extrakte von

| | Aconitum Napellus | | | Belladonna | | | Hyoscyamus | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ausbeute | Alkaloïde | Asche | Ausbeute | Alkaloïde | Asche | Ausbeute | Alkaloïde | Asche |
| Aus den Blättern | 2,5 | 1,59 | 11,47 | 2,6 | 1,23 | 17,03 | 2,4 | 0,164 | 19,00 |
| Aus dem Kraute | 2,54 | 1,53 | 12,75 | 2,78 | 1,27 | 18,26 | 1,75 | 0,121 | 22,31 |

Die Zahlen für Alkaloïde und Asche sind das Mittel von verschiedenen gut übereinstimmenden Untersuchungen. Die Alkaloïdmenge ist also in den Extrakten aus Kraut und Blättern nahezu gleich. Auffallend gering ist dieselbe aus Bilsenkraut holländischer Provenienz. Deshalb geht ein Vorschlag des Verf. dahin, das Extractum Hyoscyami wegen des wechselnden Alkaloïdgehaltes außer Gebrauch zu setzen und dafür das Alkaloïd anzuwenden. Zum Schluß macht Verf. die Mitteilung, daß er in der Asche von verschiedenen Pflanzen Borsäure angetroffen und in den Aschen der Extrakte von Aconitum, Belladonna und Hyoscyamus deutlich nachgewiesen hat.

*Alkaloïdbestimmung in den narkotischen Extrakten;* von L. van Itallie[4]). Verf. behandelt die Extraktlösung zunächst mit Bleiacetatlösung, um eine möglichst farblose Flüssigkeit zu haben und benutzt zum Ausschütteln Äther. Er führt die Alkaloïdbestimmung in folgender Weise aus: 3 g Extrakt werden unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Wasser zum Volumen von 20 ccm gelöst, diese werden mit 10 ccm Bleiacetatlösung

1) Helfenb. Ann. 1901. 2) Pharm. Centralh. 1902, 641.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 36. 4) Ebenda 1902, No. 26.

(1 = 10) vermischt und filtriert. 16 ccm des Filtrats werden mit 40 ccm Äther und 4 ccm Ammoniak eine Minute lang geschüttelt; dann wird die Ätherschicht, wenn nötig, auf 40 ccm angefüllt und wieder eine Minute lang geschüttelt. Man läßt absetzen (oder schüttelt mit 3 g Tragant) und destilliert von 25 ccm der ätherischen Lösung den Äther ab. Den Rest löst man in 10 ccm $^1/_{100}$ Normalsäure und titriert nach Zusatz von 2 Tropfen Hämatoxylin den Überschuß an Säure mit $^1/_{100}$ Normalalkali. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der $^1/_{100}$ Normalsäure multipliziert mit 0,645 oder 0,289 gibt den respektiven prozentischen Alkaloïdgehalt im Extractum Aconiti und Extractum Belladonnae oder Hyoscyami.

*Extractum Aloës aus Curaçao-Aloë,* dargestellt nach der Pharm. Nederl., deren Vorschrift derjenigen des D. A.-B. IV gleich ist, löst sich nach Versuchen, die J. C. Leusden[1]) angestellt hat, nicht klar in Wasser. Man erhält jedoch ein klar lösliches, tadelloses Extrakt, wenn man die Curaçao-Aloë unter Erwärmen in der zehnfachen Menge Wasser löst, dann noch 10 T. Wasser zufügt, abkühlen läßt und nach 24stündigem Stehen zur Trockne eindampft. Die Ausbeute betrug im Mittel 70 %, während aus der in Deutschland zumeist verarbeiteten Kap-Aloë nur durchschnittlich 57 % Extrakt gewonnen wurden.

*Wirksame Baldrianfluidextrakte* erhält man nach Carles[2]), wenn man die Baldrianwurzel mit einem Gemisch von 18 % Alkohol und 82 % Wasser auszieht und die Anwendung von Wärme vermeidet. Ein anderes Präparat stellt Verf. dar unter Zusatz von 5 % Ammoniakflüssigkeit zu der Extraktionsflüssigkeit.

*Entbittertes Extractum Cascarae Sagradae;* von Edmund White und R. A. Robinson jun.[3]). Um das Extractum Cascarae Sagradae fluidum von seinem bitteren Geschmacke zu befreien, empfehlen die Verff. je 100 ccm des Extraktes mit 5,0 g (?) Kaliumhydroxyd oder 7 ccm Ammoniakflüssigkeit zu versetzen und drei Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen bezw. so lange, bis der bittere Geschmack verschwunden ist. Sie nehmen an, daß der bittere Geschmack durch ein Lakton oder Anhydrid bedingt ist, das durch das Alkali in das Salz der entsprechenden Säure übergeführt wird. Das mit Alkali behandelte Extrakt behält seine Wirkung bei, während ein Extrakt, das durch Zusatz von Kalk oder Magnesia zu dem Rindenpulver vor der Perkolierung entbittert ist, eine wesentliche Verminderung der Wirksamkeit zeigt. Jedenfalls bleiben die Calcium- und Magnesiumsalze der betreffenden Säuren bei der Perkolierung ungelöst zurück, während die Alkalisalze in Lösung gehen.

*Untersuchung verschiedener Fluidextrakte aus Chinarinde;* von Warin[4]). Die zu den Versuchen des Verf. benutzte Chinarinde (von Cinchona succirubra) enthielt 5,84 % Gesamtalkaloïde, 2,11 %

---

1) Pharm. Weekbl. 1902, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1902, 179. 2) Bull. de la Soc. Pharm. de Bord.; Pharm. Ztg. 1902, 907. 3) Chem. and Drugg. 1902, 61, 300. 4) Journ. Pharm. Chim. 1902, 9, 424.

Chinin. Die Extrakte wurden aus gepulverter Rinde (Sieb: 15 Maschen auf 1 qcm) in folgender Weise hergestellt: 1. 200,0 g Chinarindenpulver wurden mit 80,0 g 60 %igem Weingeist gemischt, nach 2 Stunden in einen Perkolator gebracht und mit so viel 60 %igem Weingeist übergossen, bis die Flüssigkeit begann abzutropfen. Hierzu ist etwa die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Rindenpulvers an Weingeist erforderlich. Man schließt alsdann die Ausflußöffnung des Perkolators, nach 24stündigem Stehen beginnt man zu perkolieren, fängt die zuerst ablaufenden 170,0 g Flüssigkeit gesondert auf und erschöpft darauf mit 60 %igem Weingeist. Hierzu waren 4,5 l und ein Zeitraum von 17 Tagen erforderlich. Von dem zweiten Perkolat wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand eingedampft, mit den zuerst erhaltenen 170,0 g vermischt und auf 200,0 g gebracht. Man läßt das so gewonnene Extrakt an einem kühlen Orte einige Tage stehen und filtriert. Das Extrakt bildete eine dicke, dunkelbraune, stark aromatisch bitter schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0599 bei 15° C. Es hinterließ beim Verdampfen 32,18 % Rückstand und enthielt 4,34 % Gesamtalkaloïde. Mit Wasser gab es einen reichlichen Niederschlag. 2. 200 g Rindenpulver wurden in der gleichen Weise wie unter 1. angegeben behandelt, mit dem Unterschiede, daß zu den zuerst verwendeten 80,0 g Weingeist 10,0 g Salzsäure hinzugesetzt wurden. Nach 10 Tagen wurde unter Anwendung von 3 l Weingeist ein Extrakt von ähnlicher Beschaffenheit wie das vorher beschriebene erhalten, nur war der Geschmack viel herber und bitterer, aber weniger aromatisch. Spez. Gew. = 1,084, Trockenrückstand = 37,62 %, Gesamtalkaloïde = 4,51 %. 3. Unter Anwendung des gleichen Verfahrens, wie unter 2., mit dem Unterschiede, daß an Stelle des 60 %igen Weingeistes Wasser verwendet und nur zum Schluß ein Zusatz von 20,0 g 95 %igen Weingeistes behufs Konservierung des Extraktes gemacht wurde, zeigte das braun gefärbte, sehr herb und bitter schmeckende Produkt das spez. Gew. 1,0585, einen Trockenrückstand von 24,32 % und 4,03 % Gesamtalkaloïde. Mit Wasser gab es eine klare Mischung. 4. Es wurde nach der Vorschrift der schweizerischen Pharmakopöe verfahren mit dem Unterschiede, daß 5 % Salzsäure an Stelle der vorgeschriebenen 6 % angewandt wurden. Die Vorschrift lautet demnach: 200 g Chinarindenpulver werden mit einem Gemisch aus 10,0 g Salzsäure, 50,0 g Wasser und 40,0 g Glyzerin gleichmäßig durchfeuchtet, in einen Perkolator gebracht und mit Wasser erschöpft. Die zuerst ablaufenden 70 Teile des Perkolats werden gesondert aufgefangen, das übrige Perkolat wird auf 20 Teile eingedampft, mit dem ersten Perkolat vermischt und mit Alkohol auf 200 Teile ergänzt. Zur Erschöpfung waren 2,5 l Flüssigkeit und 11 Tage Zeit erforderlich. Das Produkt war braun, bitter, vom spez. Gew. 1,105, und hinterließ beim Verdampfen 41 % Rückstand; nach Abzug des angewandten Glyzerins beträgt der Trockenrückstand 21 %. Gesamtalkaloïde = 3,999 %. Durch Wasser wurde das Extrakt getrübt. 5. Die Vorschrift der niederländischen

Pharmakopöe lautet: Cort. Chinae pulv. 100,0, Acid. hydrochloric. dilut. (12,5 % HCl) 12,0, Glycerin. 20,0, Aq. q. s., Spirit. (90 %) 1000. Das Pulver wird mit dem Vierfachen seines Gewichtes des Glyzerin-Salzsäure-Wassergemisches gemengt, 24 Stunden mazeriert, in den Perkolator gebracht und mit Wasser perkoliert, bis 2 Tropfen des Perkolats mit 4 Tropfen Natriumkarbonatlösung (1 : 5) keinen Niederschlag mehr geben. Die vereinigten Flüssigkeiten werden bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur auf 90,0 g eingedampft und mit Alkohol auf 100,0 g ergänzt. Bei Anwendung von 200,0 g wurden hierbei 3 l Flüssigkeit verbraucht; es waren dazu 10 Tage Zeit erforderlich. Das gewonnene Extrakt war ohne vorhergegangene Filtration vollkommen klar, trübte sich nicht auf Wasserzusatz, hatte eine gelbbraune Farbe, spez. Gew. = 1,116, Trockenrückstand = 38,88 % (ohne Glyzerin = 18,88 %), Gesamtalkaloïde = 4,565 %. 6. Die amerikanische Pharmakopöe gibt folgende Vorschrift: Cort. Chinae pulv. 200,0, Glycerin. 40,0, Spirit. (95 %) 100 ccm. Das Pulver wird mit 70 ccm Flüssigkeit gemengt, nach zweistündigem Stehen in den Perkolator gebracht, mit dem Rest der Flüssigkeit übergossen und 48 Stunden stehen gelassen. Man sammelt dann die bei der Perkolierung zuerst ablaufenden 150 ccm für sich, erschöpft mit 80 %igem Weingeist, destilliert aus dem zweiten Perkolat den Alkohol ab, dampft ein und füllt mit dem Rückstand die zuerst gewonnenen 150 ccm auf 200 ccm auf. Um das Pulver von der Flüssigkeit (70 ccm) durchdringen zu lassen, waren 4 Tage Zeit erforderlich, dann mußten noch 10,0 g 80 %igen Weingeistes zugesetzt werden. Die Perkolierung nahm 20 Tage in Anspruch und erforderte 2,5 l Flüssigkeit. Das Extrakt ist sehr dick, ganz dunkel gefärbt, sehr bitter, aromatisch. Mit Wasser gibt es einen reichlichen Niederschlag. Spez. Gew. = 1,008, Trockenrückstand = 49,20 % (ohne Glyzerin = 29,20), Gesamtalkaloïde = 4,588 %. Nach diesen Versuchen lagen zwei Arten von Chinarinden-Fluidextrakten vor: die einen, mit Hilfe von Weingeist bereiteten, waren mehr aromatisch und reicher an Extraktstoffen und enthielten ebensoviel an Alkaloïden als die übrigen, das nach amerikanischem Verfahren bereitete wies den größten Alkaloïdgehalt auf. Durch Wasser wurden sie getrübt. Von diesen Extrakten ist das mit Säurezusatz bereitete das extrakt- und alkaloïdreichste. Das unter Anwendung von starkem Weingeist erhaltene Extrakt (No. 6) zeigt weniger Trockenrückstand, aber einen sehr hohen Alkaloïdgehalt. Von den mit säurehaltigem Wasser dargestellten Extrakten ist das nach der holländischen Vorschrift (No. 5) erhaltene das alkaloïdreichste und extraktärmste. Das nach der schweizer Pharmakopöe bereitete Extrakt trübt sich mit Wasser, während das nach der Vorschrift 3 dargestellte Präparat bei reicherem Alkaloïdgehalt mit Wasser klar bleibt. Der Glyzerinzusatz ist daher zwecklos, zumal er die Gehaltsbestimmung der Extrakte wesentlich erschwert. Im allgemeinen ist zu schließen, daß mit dem Gehalte des Extraktionsmittels an Säure sich der Alkaloïdgehalt erhöht, während sich der Trockenrückstand ver-

mindert (ausgenommen das mit Weingeist und Alkohol bereitete Extrakt 3).

*Extr. Colocynthidis* wird nach W. Braeutigam[1]) auf folgende Weise geprüft: 1 g fein zerriebenes Coloquinthenextrakt wird zweimal mit je 30 g Alkohol von 20—25° eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln ausgezogen, der Rückstand wird mit 20 g Alkohol ausgewaschen, die Lösungen filtriert und abgedampft. Dieser Rückstand wird mit Wasser angerieben bis zu 120 ccm und das Ganze unter häufigem, kräftigem Umschütteln zwei Stunden lang bei 25° C. stehen gelassen. Dann wird abfiltriert, der Filterrückstand mit 30 g Wasser nachgewaschen und dem Filtrat 0,25 g Bleizucker zugesetzt; wenn sich derselbe gelöst hat, fügt man noch 3 g Bleiessig hinzu, wodurch eine Fällung entsteht. Nachdem dieselbe beendet ist, wird filtriert und der Niederschlag zweimal mit je 30 g Wasser ausgewaschen. Dem Filtrat werden 2 g Aluminiumsulfat und 4 g Tierkohle zugesetzt, das Gemisch zur Trockne verdampft, der Rückstand zweimal mit je 30 g Äther ausgeschüttelt und der nach dem Abgießen zurückbleibende Äther möglichst verdunstet. Hiernach wird zweimal mit je 40 g Alkohol unter öfterem Umschütteln je eine Stunde lang ausgezogen und der Rückstand noch mit 30 g Alkohol nachgespült. Die Auszüge werden vereinigt, filtriert und zur Trockne verdampft. Die so erhaltene Masse wird mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung durch ein kleines, mit Alhohol befeuchtetes Filter filtriert und die Filtration so oft wiederholt, bis die Lösung klar bleibt. Das Filter wird dann mehrmals mit absolutem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat in einer vorher tarierten Schale vollständig eingetrocknet und gewogen. Verschiedene, auf diese Weise untersuchte Coloquinthenextrakte enthielten 0,023—0,054 g Colocynthin im Gramm Extrakt. Im Durchschnitt müßte man also 0,04 g Colocynthin in jedem Gramm Extractum Colocynthidis im Deutschen Arzneibuch verlangen, denn die Menge der Extraktivstoffe und der Gehalt an Colocynthin sind von einander unabhängig. Hierdurch erklären sich auch die verschiedenen Beobachtungen über die Wirkung dieses Extraktes. Zur qualitativen Prüfung empfiehlt der Verf. folgenden Gang: Das auf die oben beschriebene Weise gefundene Colocynthin sei von bitterem Geschmack, gelber Farbe, leicht zerreibbar und löse sich ohne Rückstand in Alkohol (0,04 : 2 g). Zwei Tropfen dieser alkoholischen Lösung mit 4 g Äther vermischt, erzeugen eine Ausscheidung von weißlichen Flocken. Zwei Tropfen mit 4 g Wasser vermischt, geben eine Trübung, sodaß sich beim Stehen ein Niederschlag abscheidet. Ein bis zwei Tropfen der alkoholischen Colocynthinlösung bei mäßiger Wärme verdunstet, sollen beim Hinzufließen von ein bis zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine hochrote, allmählich in braun übergehende Farbe annehmen; dagegen soll bei Verwendung von Fröhde'schem Reagens (konzentrierte Schwefelsäure, die in 1 ccm 0,01 g molybdänsaures Natrium

1) Pharm. Ztg. 1902, 316.

oder Ammonium enthält) bei gleicher Tropfenzahl eine kirschrote Färbung auftreten. Frisch dargestellte Vanadinschwefelsäure (1 T. vanadinsaures Ammon auf 200 T. Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,840) soll bei gleicher Verwendung wie vorher eine tiefrote, vom Rande her allmählich blau werdende Färbung hervorrufen. Das Colocynthin ist nach Braeutigam durchaus nicht, wie sonst in der Literatur angegeben, leicht löslich in Wasser, sondern löst sich erst etwa im Verhältnis 0,1:80. Leicht löst es sich außer in Weingeist noch in Pyridin.

*Beiträge zur Geschichte des Extractum Filicis;* von D. Buttin [1]).

*Die Prüfung der Kolapräparate,* insbesondere des *Kola-Fluidextraktes,* bewirkt J. Warin [2]) in einer Weise, die im Wesentlichen dem K. Dieterich'schen Verfahren sehr ähnlich ist, nur daß er an Stelle des Kalkes Magnesia verwendet. Er dampft 15 g des Extraktes zur Vertreibung des Alkohols auf etwa die Hälfte ein, gibt 2 g Wasser hinzu und verarbeitet dann mit 10 g Magnesia usta zu einer gleichmäßigen Masse, die nach einigem Stehen in ein trocknes 200 ccm-Glas gefüllt wird. Darauf werden 150 g Chloroform zugegeben und das Brutto- und Nettogewicht notiert. Man erhitzt nun $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler zum mäßigen Sieden, läßt erkalten und ersetzt das etwa verdampfte Chloroform. Darauf wird filtriert und 100 g des Filtrats auf dem Wasserbade eingedampft bis zum konstanten Gewicht. Man erhält so die Gesamtmenge der Alkaloïde in rohem Zustande, welche, mit 10 multipliziert, den Alkaloïdgehalt von 100 g Extrakt angibt. Zur Reinigung der rohen Alkaloïde erwärmt man dieselben mäßig mit 20 g verdünnter Salzsäure, filtriert, spült gut mit Wasser nach und fügt Ammoniak im Überschuß zu. Man schüttelt dann 3 Mal mit je 20 g Chloroform aus, trocknet letzteres, dampft ab und erhält so die reinen Alkaloïde. Handelt es sich um die Wertbestimmung der Nüsse, so pulvert man dieselben, behandelt 15 g des Pulvers mit je 10 g Magnesia und 15 g Wasser, läßt einige Zeit stehen, gibt 150 g Chloroform hinzu und verfährt im Übrigen, wie vorher angegeben.

*Untersuchungen über Mutterkornextrakt;* von J. S. Meulenhoff [3]). Nach einer ausführlichen kritischen Beleuchtung der Bereitungs- und Untersuchungsweisen von Extractum Secalis cornuti, wie sie von Bonjean, Tanret, Keller, Kobert, von den schweizerischen und deutschen Arzneibüchern angegeben sind, und in denen Ergotinsäure, Kornutin, Ergotinin, Sphacelinsäure als die wirksamen Bestandteile angesprochen werden, kommt der Verf. zu dem auf eingehenden Versuchen beruhenden Resultat, daß nicht alles Alkaloïd der Muttersubstanz in das Extrakt übergeht, sondern daß schon beim Ausziehen des Mutterkornes eine teilweise Zersetzung des Alkaloïds eintritt und daß ungefähr $^3/_5$ desselben beim Extrahieren mit Wasser in dem ausgezogenen Pulver zurückbleibt.

1) Schweiz. Wchschr. f. Pharm. u. Chem. 1902, No. 21.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1902, 346.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 6, 7, 13, 14, 15.

Verf. benutzte stets feines und zwar entfettetes Mutterkornpulver mit 0,22 % Alkaloïdgehalt, kam aber bald zu der Überzeugung, daß die Entfettung unnötig sei, denn während 10 g vom Fett befreites Pulver 2,1 g festen Rückstand mit 11,4 mg Alkaloïd lieferten, erhielt er aus nicht entfetteter Muttersubstanz 1,56 g festen Rückstand mit 8,8 mg Alkaloïd, also im ersten Falle mit 0,052 %, im anderen dagegen mit 0,056 % Alkaloïdgehalt. Sodann behandelte er entfettetes Mutterkorn mit der zehnfachen Menge Wasser durch eine zwölfstündige Maceration, das Resultat war 21 % fester Rückstand mit 11,4 mg Alkaloïdgehalt; darauf durch Übergießen des Pulvers mit der zehnfachen Menge kochenden Wassers und zwölfstündiges Stehenlassen, das Resultat war 22,2 % fester Rückstand mit 10,6 mg Alkaloïd; ferner durch 1/4 stündiges Kochen mit Wasser über freiem Feuer, das Resultat war 22,1 % fester Rückstand mit 9,9 mg Alkaloïd; weiter durch 1/4 stündiges Infundieren im Wasserbade, das Resultat war 21,8 % fester Rückstand mit 10,4 mg Alkaloïd; endlich durch dreimal wiederholte zwölfstündige Maceration mit der fünffachen Menge Wasser, das Resultat war 12,9 mg Alkaloïd. Ein mit Wasser, dem 1 % verdünnte Schwefelsäure zugesetzt war, bewirkter Auszug lieferte einen Rückstand mit 10 mg Alkaloïd. Keiner dieser wässerigen Auszüge entspricht den berechtigten Anforderungen, d. h. durch keinen derselben wird dem Mutterkorn in einer gewünschten, annähernd vollständigen Weise das Ergotinin entzogen. Weiter untersuchte Verf. vier Extrakte, welche aus verschiedenen Mutterkornsorten mit 0,22 %, 0,347 %, 0,327 % und 0,16 % Alkaloïdgehalt nach der Methode von Stoeder hergestellt waren; sie wiesen 0,090 %, 0,18 %, 0,108 % und 0,136 % durch Äther ausgeschüttelte Substanz auf, d. h. Alkaloïd + Zersetzungsprodukt. Auch bereitete er ein Extrakt durch Ausziehen von 10 g entfettetem Mutterkorn mit 0,22 % Alkaloïdgehalt mit der zehnfachen Menge einer Mischung von 97½ Teilen 20 %igem Spiritus und 2½ Teilen Essigsäure. Es enthielt 11,5 mg Alkaloïd. Dagegen fand er in dem rückständigen Pulver der Mutterkornsorten mit 0,22 % Alkaloïdgehalt noch 0,1 %, der Mutterkornsorten mit 0,347 % Alkaloïdgehalt noch 0,29 % Alkaloïd. In der mit essigsaurer spirituöser Mischung ausgezogenen und später mit 42 %igem Spiritus deplazierten Substanz waren noch 0,16 % Alkaloïd vorhanden. Auf das deutlichste erweist es sich also, daß weder mit 20 %igem Spiritus, noch mit 20 %igem Spiritus und Essigsäure, noch selbst mit 42 %igem Spiritus dem Mutterkorn das Alkaloïd vollständig entzogen werden kann. Anders gestaltet sich die Sache, wenn zum Ausziehen des Mutterkorns 70 %iger Spiritus verwandt wird. Das nach dem Verdampfen des Spiritus in Wasser aufgenommene Extrakt enthielt von dem in dem Mutterkorn ursprünglich zu 0,22 % vorhandenen Alkaloïd nur 0,09 %, also ein Ausziehen mit 70 %igem Spiritus und Aufnehmen in Wasser liefert kein besseres Resultat. Im restierenden Pulver befanden sich noch 0,024 % Substanz, die als Alkaloïd mitgewogen wurde, aber nur sehr schwache Ergotinin-Reaktion gab. Dagegen wurden in

dem nach dem Filtrieren des in Wasser aufgenommenen spirituösen Extraktes auf dem Filter verbliebenen Rückstande noch 0,096 % Alkaloïd nachgewiesen (0,09 + 0,024 + 0,096 = 0,210). Es folgt daraus, daß 70 %iger Spiritus im stande ist, dem Mutterkorn sämtliches Alkaloïd zu entziehen, und daß nach Verdampfen des Spiritus Wasser aus dem bleibenden Rückstande nicht mehr Alkaloïd aufzunehmen vermag als aus dem Mutterkorn selbst. Die Vermutung liegt also nahe, daß das Ergotinin in zweierlei Verbindung im Mutterkorn enthalten ist; denn ein Teil läßt sich durch Wasser, sehr verdünnten Spiritus mit oder ohne Essigsäure ausziehen, ein anderer Teil nur durch 70 %igen Spiritus. Verf. hält es vorläufig für nicht wahrscheinlich, daß ein besseres wässeriges Extrakt, als wie es gegenwärtig dargestellt wird, zu erzielen ist. Er empfiehlt als bestes Präparat zum innerlichen Gebrauche die Tinctura secalis cornuti, welche nicht allein die Alkaloïde, sondern auch die Sphacelinsäure enthält. Will man ein konzentrierteres Präparat haben, so ist es das mit 70 %igem Spiritus bereitete Fluidextrakt, bei dessen Darstellung Erhitzen zu vermeiden und das Filtrieren auf ein möglichst geringes Maß zu beschränken ist, um der sehr leichten Zersetzung und der dadurch entstehenden Wirkungslosigkeit aus dem Wege zu gehen. Auch dem von Stoeder empfohlenen Glyzerinzusatz bei der Bereitung des Fluidextraktes kann Verf. nicht zustimmen, da der Spiritusgehalt dadurch nur herabgesetzt und die Filtration verlangsamt wird, also ein Ausscheiden der Alkaloïde noch leichter stattfinden kann. Diese letztere Frage sowie auch die, ob eine Entfettung des Mutterkornpulvers günstig auf das Resultat einwirke, und in welchem Verhältnis die Substanz mit dem Menstruum vor der Perkolation zu mischen sei, wurde zum Gegenstande besonderer Versuche gemacht, wobei die Alkaloïdbestimmungen in verschiedenen Fraktionen des Perkolats, also unter Vermeidung von Eindampfen, ausgeführt wurden. Verf. kam zu dem Schluß, daß sowohl das Entfetten des Mutterkorns als auch der Zusatz von 20 % Glyzerin zum Spiritus dilutus auf das Ausziehen des Alkaloïds von keinem Einfluß ist. Zu einer guten Extraktion des Alkaloïds ist erforderlich, daß das Pulver mit 1/3 seines Gewichts Spiritus gemischt wird. Nun fragt es sich, welches Präparat für die subkutane Injektion zu verwenden ist. Verf. warnt vor dem von Stoeder mit 70 %igem Spiritus und Glyzerinzusatz bereiteten Extrakt, weil in demselben entschieden Sphacelinsäure enthalten ist und nicht durch die Verdünnung des Spiritus mit Glyzerin ausgeschaltet wird. Sphacelinsäure, welche wohl als ein belangreicher Faktor bei der Wirkung von Mutterkorn zu betrachten ist und beim innerlichen Gebrauche keine nachteiligen Folgen hat, dürfte jedoch bei subkutaner Anwendung von zu energischer Wirkung sein, da sie auffallende anatomische Veränderungen hervorruft. Verf. kann aber auch weiter ein spirituöses Fluidextrakt zum subkutanen Gebrauche nicht anraten, weil er, abgesehen vom Spiritusgehalt, welcher durch Glyzerin oder auf andere Weise sich mildern ließe, an der Identität des im Wasser

löslichen und nicht löslichen Teiles der Mutterkornalkaloïde berechtigte Zweifel hegt, weil besonders der in Wasser lösliche Teil einfach als Zersetzungsprodukt von Ergotinin angesehen werden muß, wie er dies beim sechsstündigen Erhitzen eines von ihm selbst bereiteten Ergotinum dialysatum konstatieren konnte; der Alkaloïdgehalt sank auf die Hälfte, dabei blieben die Zersetzungsprodukte in Lösung. Wie Verf. früher nachgewiesen und betont hat, zeigte sich beim Ausziehen des Mutterkorns mit Wasser und Eindampfen des Auszuges stets ein Verlust an Alkaloïd, und das im wässerigen Extrakte befindliche Alkaloïd hält Verf. mit großer Wahrscheinlichkeit schon für ein Zersetzungsprodukt. Vorläufig aber, so schließt Verf. seine Ausführungen, kann für den innerlichen Gebrauch die Tinktur und ein spirituöses Extrakt empfohlen werden, für die subkutane Anwendung dagegen kann nur das wässerige Extrakt in Frage kommen; nach welcher Art das letztere am besten dargestellt wird, soll weiterer Untersuchung vorbehalten werden.

*Darstellung von Extractum Secalis cornuti fluidum pro injectione.* Da, wie L. Delave [1]) angibt, der Alkohol- und Salzsäuregehalt der gebräuchlichen flüssigen Mutterkornextrakte dieselben für subkutane Injektionen nicht geeignet erscheinen läßt, schlägt derselbe ein Verfahren zur Darstellung dieses wichtigen Präparates vor, welches beide Nachteile vermeidet und ein Extrakt liefert, wie es seit Jahren in den Krankenhäusern in Liège zu oben genanntem Zweck mit großem Erfolg angewendet wird. Man löst 1 g Weinsäure in Wasser und befeuchtet mit dieser Lösung 1000 g grob gepulvertes Mutterkorn, packt das Ganze in einen Perkolator, läßt 12 Stunden stehen und perkoliert dann mit 0,1 %iger Weinsäurelösung, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Die gesammelten Perkolate werden zur Koagulation der Eiweißstoffe auf 90—100° erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und bis zur dünnen Saftkonsistenz eingedampft. Darauf werden 2 g Calciumkarbonat eingetragen und soviel 90 %iger Weingeist zugefügt, daß das Ganze 70 % Weingeist enthält (hierzu sind etwa 600—700 g Alkohol nötig). Nach tüchtigem Umschütteln bildet sich wiederum ein Niederschlag, der nach 12stündigem Absetzen abfiltriert wird. Von dem Filtrat destilliert man nun bei möglichst niedriger Temperatur den Alkohol ab, gibt den Rückstand in eine tarierte Schale, fügt 300 g Aqua Lauro-Cerasi zu und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 1000 g. Nach Zufügung von 50 g reiner (!) trockner Tierkohle und mehrstündigem Stehen wird filtriert, mit 1,5 g Salicylsäure versetzt, nochmals 24 Stunden stehen gelassen und abermals filtriert. Das Filtrat bewahrt man in aseptischen, trocknen Gläsern von 30 ccm gut verschlossen, kühl und vor Licht geschützt auf. Das so gewonnene Mutterkornextrakt soll sich in der Regel lange Zeit unverändert halten. Es bildet eine klare, braune, ziemlich dünne Flüssigkeit mit etwa 7,5 % Extrakt-

1) Journ. d. Pharm. d'Anv. 1902, April: d. Pharm. Ztg. 1902, 353.

und 0,5—0,6 % Aschengehalt. Bei subkutaner Anwendung wird kein Schmerz empfunden und die Wirksamkeit soll ausgezeichnet sein.

*Über Secale cornutum und daraus hergestellte Präparate*; von W. Stoeder[1]). Verf. hat eine Reihe von Ergotininpräparaten des Handels auf ihren Gehalt an Ergotinin untersucht. Als zweckmäßiges Präparat ist nach dem Verf. nur ein mit Hilfe von 70%igem Spiritus unter Zusatz von 20 % Glyzerin hergestelltes Fluidextrakt anzusehen, für welches Verf. folgende Vorschrift gibt: 100 Teile mit Petroleumäther entfettetes und über Kalk getrocknetes Mutterkornpulver werden mit einer Mischung von 80 Teilen verdünntem Spiritus (70 %) und 20 Teilen Glyzerin angefeuchtet und in Portionen unter leisem Druck in einen gläsernen Perkolator gebracht. Man läßt 24 Stunden macerieren und perkoliert dann durch langsames Aufgießen von kleinen Mengen verdünntem Spiritus (70 %), bis 85 Teile abgelaufen sind. Diese werden für sich aufgehoben. Dann setzt man das Perkolieren fort, bis das Perkolat nur noch sehr schwach rot gefärbt ist und kein Ergotinin mehr enthält. (Man verdünnt 2 ccm mit ebensoviel Wasser, macht die Mischung mit einem Tropfen Ammoniak alkalisch, schüttelt mit 5 ccm Äther aus und schichtet diesen über Schwefelsäure, die Grenzzone darf keine violette Färbung zeigen.) Das zweite Perkolat wird bei einer Temperatur von höchstens 70° auf 15 Teile eingedampft, mit dem ersten gemischt und nach einer Ruhe von sechs Tagen filtriert. Es ist eine vollkommen helle, rotbraune Flüssigkeit mit schwach saurer Reaktion und einem spez. Gew. von 1,025—1,030. Mit Wasser (1 = 10) gemischt, trübt sie sich, hellt sich aber auf durch Zusatz von starkem Spiritus. Der Verdampfungsrückstand beträgt samt dem zurückgebliebenen Glyzerin 33—38 %. Nach der oben angegebenen Probe zeigen 10 Tropfen des Extraktes mit 2 ccm Wasser verdünnt eine stark violette Grenzzone. Der Ergotiningehalt muß mindestens 1/4 % betragen.

*Ergotinum Fromme;* von Caesar & Loretz[2]). Die Verff. wenden sich gegen die von Stoeder über das Ergotinum Fromme gemachten Angaben, nach welchen das Präparat nur einen minimalen Alkaloïdgehalt besitzen soll.

*Alkaloïdbestimmung in Extractum Strychni.* Bei der Nachprüfung und Vergleichung der hierzu vorgeschlagenen Verfahren hat B. Hébert[3]) beobachtet, daß die vom D. A.-B. vorgeschriebene Chloroformäthermischung die Trennung der Schichten sehr erschwert und daß ein geringer Teil des Natriumkarbonats mit den Alkaloïden in Lösung geht, so daß die Ausbeute an letzteren höher erscheint, als sie tatsächlich sein dürfte. Verf. empfiehlt von allen bisher offiziellen Prüfungsverfahren dasjenige der amerikanischen Pharmakopöe in folgender Modifikation: 2 g des Extraktes werden

---

1) Pharm. Weekbl. 1901, No. 50 u. 1902, No. 2; d. Apoth.-Ztg. 1902, 59.
2) Apoth.-Ztg. 1902, 58. 3) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XVI No. 4; d. Pharm. Ztg. 1902, 709.

durch Schütteln in 20 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Wasser gelöst. Der Lösung fügt man 20 ccm Chloroform zu, schüttelt gut durch, gießt das Chloroform ab und wiederholt dies Verfahren zwei Mal. Die vereinigten Chloroformauszüge werden eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure auf, erhitzt zur besseren Lösung bezw. Extraktion auf 80°, gibt noch 10 ccm heißes Wasser hinzu und titriert den Überschuß an Schwefelsäure mit Kalilauge zurück.

*Succus Liquiritiae.* W. van Rijn [1]) hat verschiedene Handelsmarken von Succus Liquiritiae untersucht. Sämtliche untersuchten Sorten waren frei von Kupfer, anderen Schwermetallen und Stärkemehl. Im übrigen erhielt er die folgenden Resultate:

| Handelsmarke | Wasser % | Asche % | Glycyrrhizin in dem bei 100° ausgetrocknetem Succus % | In Wasser lösliche Substanz % |
|---|---|---|---|---|
| Cassano . . . | 15,7 | 4 | 6 | 31 |
| Salvago . . . | 20,8 | 6,3 | 13,5 | 31 |
| Longo . . . . | 15,15 | 5,5 | 11 | ? |
| Santi Franco . | 17 | 5,7 | 13 | 21 |
| Muzi . . . . | 16 | 6,2 | 8,5 | 24,5 |
| P. S. Italy . . | 17,7 | 5,6 | 14,5 | 21,3 |
| Baracco . . . | 15,5 | 4,6 | 15 | 29,7 |
| Duca di Atri . | 15,3 | 6 | 10,5 | 28 |

Hierzu bemerkten Schröder & Krämer [2]), daß der von van Rijn für die Marke Santi Franco mitgeteilten Analyse jedenfalls ein Falsifikat dieser Marke zu grunde liegt. Schröder & Krämer geben für das echte Fabrikat von Santi Franco und einige andere Marken folgende Zahlen an:

| | S. Franco | Cassano Stern | Barracco | Solazzi | Martucci |
|---|---|---|---|---|---|
| Wassergehalt . . | 17,22 | 13,46 | 13,37 | 14,75 | 13,27 |
| Mineralische Asche | 4,68 | 4,18 | 4,97 | 4,62 | 3,96 |
| Unlösliche Teile . | 17,24 | 20,17 | 18,90 | 22,80 | 29,58 |
| Lakritzensaft. . . | 68,12 | 62,19 | 62,76 | 57,83 | 53,19 |
| Glycyrrhizine . . | 10,40 | 9,40 | 9,50 | 9,02 | 8,80 |

*Succus Liquiritiae crudus.* Die Extraktbestimmung führt Dieterich [3]), um die zeitraubende vollständige Filtration und das Auswaschen des unlöslichen Rückstandes zu vermeiden, so aus, daß er 5—10 g Succus in heißem Wasser löst und zu 250—500 ccm auffüllt, abkühlen läßt, tüchtig umschüttelt und einige Stunden absitzen läßt. Nach dieser Zeit kann man einen gewissen Teil, 25—50 ccm, entweder direkt mit der Pipette herausnehmen, oder

1) Pharm. Weekbl. 1902, 64. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 322.
3) Helfenb. Ann. 1901.

sollte sich die Flüssigkeit noch nicht genügend geklärt haben, einen Teil unter Vermeidung des Aufrührens des Bodensatzes durch ein trockenes Faltenfilter gießen und vom Filtrat 25 oder 50 ccm eindampfen, trocknen und wägen.

Zur Darstellung haltbarer *Succi inspissati,* wie z. B. Succus Dauci, Succus Sambuci, Succus Sorborum etc. empfiehlt E. Asper [1]) den ausgepreßten Saft mit 10 % Zucker zu versetzen und vergären zu lassen. Man erhält dann durch Filtrieren vollkommen klare Säfte, welche sich nach dem Eindampfen auch wieder klar in Wasser lösen.

## Olea.

*Zur Phosphorölfrage;* von Conrad Stich [2]). Auf Grund sehr eingehender Untersuchungen kommt der Verf. zu folgendem Ergebnis: Verdünnte ölige Phosphorlösungen 1 : 1000 sind lange Zeit im Phosphorgehalt konstant, jedenfalls ungefähr 6 Monate. Aus diesem Grunde ist die Forderung, daß Phosphoröle stets frisch bereitet werden sollen, nicht berechtigt.

*Über Phosphorlebertran. Oleum Jecoris Aselli desoxydatum phosphoratum;* von O. Schweissinger [3]). Verf. hat die Methoden geprüft, die vorgeschlagen worden sind, das Phosphoröl haltbar zu machen. Aufbewahrung des konzentrierten Öles (1 : 200) in kleinen ganz gefüllten Flaschen ist schon früher empfohlen worden; auch die Füllung des leeren Raumes der Flasche mit Kohlensäure, schließlich auch die Auflösung des Phosphors in kohlensäurehaltigem brausenden Lebertran. Als bestes und einfachstes Mittel, um die Oxydation des Phosphors zu verhindern, empfiehlt Verf. eine geringe Menge Limonendampfes. Andere Terpene sind wegen ihres stärkeren Geruches weniger zu empfehlen. Sowohl beim Lösen, als auch bei der Aufbewahrung des Phosphoröles wird durch Limonen jede Oxydation vollständig verhindert. Ein mit Limonen hergestelltes Phosphoröl (1 : 200) hält sich monatelang völlig hell. In verdünnten öligen Phosphorlösungen bleiben die Oxydationen des Phosphors auf lange Zeit zurückgehalten.

*Untersuchungen über Phosphorlebertran;* von A. Heiduschka [4]). Verf. wendet sich gegen die Angaben Zweifels, der in Phosphorlebertran oft keinen Phosphor fand. Nach Verf.s Untersuchungen ist der meistens verordnete Phosphorlebertran (0,01 : 100) zwar nicht unbeschränkt haltbar, jedoch kann nach normaler Zeit, d. h. 8 Tagen bis mehreren Wochen durch die Mitscherlichsche Reaktion immer noch Phosphor nachgewiesen werden.

*Phosphorwachs an Stelle des Phosphoröls.* Für die Fälle, in denen der Phosphor in Pillenform verschrieben ist, wie das in

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 4.
2) Pharm. Ztg. 1902, 500
3) Pharm. Zentrh. 1902, 259.
4) Arch. f. Kindhlk. XXXIII; durch Münch. med. Wchschr. 1902, 669.

Amerika häufig geschieht, empfiehlt B. Dunning [1]) die Anwendung einer Auflösung desselben in einem geschmolzenen Gemisch aus Öl, Harz und Wachs, welches den Vorteil bietet, daß es sich leicht handhaben, abwägen und aufbewahren läßt. Man schmilzt 8 Teile Harz (Resina Pini) mit 2 Teilen gelbem Wachs zusammen, läßt ein wenig abkühlen und gibt einen Teil Öl (Mandelöl) dazu. Die kolierte Mischung wird in ein Weithalsgefäß gegeben, welches jedoch nur etwa zum dritten Teil davon gefüllt werden darf; dann fügt man den gut getrockneten Phosphor zu, am besten 10 %, verschließt die Flasche fest, erhitzt sie im Wasserbad, bis die Mischung eben flüssig geworden ist, und schüttelt dann so lange, bis der Inhalt zähflüssig erscheint. Nun kann man die Masse in der Flasche erkalten lassen und letztere schließlich zerschlagen; oder man gießt sie aus und bewahrt die zerkleinerten Tafeln unter Wasser in einem gut verschließbaren Gefäß auf.

*Brausendes Rizinusöl* stellt die Chemische Fabrik Helfenberg dar durch Imprägnieren eines Gemisches von 75 % Rizinusöl, 20 % Mandelöl und 5 % Alkohol mit Kohlensäure. Während reines Rizinusöl nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure absorbiert, nimmt das angegebene Gemisch etwa 0,15 % $CO_2$ auf [2]).

Die *Bestimmung des Eisens in Eisen- und Jodeisenlebertran* läßt sich nach P. v. d. Wielen [3]) auf folgende Weise sicher und leicht bewerkstelligen: 20 g des Öles werden mit 30 ccm Petroleumäther in einem Scheidetrichter gemischt und mit 10 ccm 30 %iger Kalilauge und 20 ccm konzentriertem Spiritus mindestens 3 Stunden geschüttelt. Darauf schüttelt man mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure während einer Stunde wiederholt kräftig durch und bringt dann das ausgeschiedene Kaliumchlorid durch Zufügung von 50 ccm Wasser in Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich nun die Flüssigkeiten in 2 Schichten, deren wässerige man zunächst in einen Kolben abläßt. Die Ölschicht wird noch dreimal mit je 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, eventuell bis kein Eisen mehr nachzuweisen ist. Darauf erwärmt man die gesammelten wässerigen Flüssigkeiten zur Vertreibung von Alkohol und Petroleumäther, filtriert nach dem Erkalten und fügt 0,1 g Kaliumchlorat hinzu. Nachdem alles Chlor entwichen ist und nach Zusatz von 10 ccm Jodkaliumlösung und einigen Tropfen Stärkelösung wird mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat titriert. War der Eisentran mit Ferr. benzoic. dargestellt, so braucht man keine Lauge zuzufügen, da das Eisen direkt durch Salzsäure der Lösung entzogen werden kann. Dagegen ist bei Jodeisenlebertran der Laugezusatz unbedingt erforderlich. Der Alkoholzusatz erleichtert die Verseifung und die spätere Trennung der Schichten. An Stelle des Petroleumäthers kann auch Äther Anwendung finden und der Alkohol dann fortbleiben, doch hat man dann mit dem Umstande zu rechnen, daß Ferrichlorid in Äther löslich ist.

---

1) Amer. Drugg. 1902, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1902, 878.
2) Helfenb. Ann. 1901.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 16; d. Pharm. Ztg. 1902, 352.

*Über Siccole*; von P. Welmans[1]). Die von der Sicco-Gesellschaft in den den Handel gebrachten Siccole wurden vom Verf. in seiner ersten Abhandlung für Mischungen von Ölen mit Magnesiumglycerat angesprochen. In seiner zweiten Abhandlung teilt Verf. mit, daß nicht nur das Glycerin, sondern auch höhere Alkohole wie namentlich alle Zuckerarten mit Magnesiumoxyd Alkolate zu bilden imstande sind, welche mit Ölen trockne Gemische geben. Diese Annahmen des Verf.s sind jedoch nach Mitteilungen der Sicco-Gesellschaft[2]) nicht zutreffend.

## Pilulae.

Als *Pillenconstituens* für Pillen, welche ätherische Öle, Kreosot, Guajacol, Phenol, Menthol, Salol oder ähnliche Stoffe enthalten, empfiehlt G. Roe[3]) Glyceringelatine, welche man erhält, indem man in Wasser aufgeweichte Gelatine in dem dritten Teil ihres Gewichtes an Glycerin heiß auflöst. Diese Glyceringelatine kann vorrätig gehalten werden und wird in Verbindung mit gleichen Teilen Argilla zur Anfertigung von Pillen verwandt.

## Sapones.

*Zur schnellen Prüfung der medizinischen Seifen* auf ihren Gehalt an fetten Säuren, Gesamtalkali und freiem Alkali empfiehlt F. Telle[4]) folgendes Verfahren. Man pulvert die Seife und löst 2 g des Pulvers in 50 - 60 ccm heißen Wassers. Diese Lösung wird mit dem zum Nachspülen des Lösungsgefäßes benutzten Waschwasser in ein Dekantiergefäß von etwa 150 ccm Inhalt gefüllt, welches sich mit einem unten schräg geschnittenen Kork verschließen läßt. Der vollkommen abgekühlten Seifenlösung fügt man nun genau 10 ccm Normal-Salzsäure zu, bald darauf, nachdem sich die Fettsäuren trübe abgeschieden haben, 20—25 ccm Äther und schüttelt, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren sich im Äther gelöst haben. Man läßt nun die Ätherschicht sich an der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit ansammeln, zieht die saure, wässerige Schicht vorsichtig ab, spült durch vorsichtiges Einlaufenlassen von je 2—3 ccm Wasser nach, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, entfernt dann in geeigneter Weise das in der Ablaufröhre meist haftende Wasser und läßt dann die Ätherlösung in eine tarierte Glasschale fließen. Nachdem noch 4 oder 5mal mit je 2 ccm Äther nachgewaschen und dieser Äther ebenfalls in die Schale gegeben wurde, läßt man den Äther bei höchstens 95° verdunsten und erhält als Rückstand die in 2 g Seife vorhanden gewesenen fetten Säuren. In den vereinigten wässerigen Flüssigkeiten bestimmt man das Gesamtalkali durch Titration mit Normalsodalösung bis zur Neutralisation unter Anwendung von Phenol-

1) Pharm. Ztg. 1902, 521. 567. 2) Ebenda 1902, 531. 579.
3) Chem. and Drugg. 1901, 1144. 4) Journ. de Pharm. et Chem. 1902, XVI, No. 3; d. Pharm. Ztg. 1902, 710.

phtaleïn als Indikator. Wenn N die Menge der verbrauchten ccm Sodalösung bedeutet, so ist zu rechnen:

$(10-N) \times 0,031 \times 50 = (10-N) \times 1,55 = \% \ Na_2O$
$(10-N) \times 0,0471 \times 50 = (10-N) \times 2,355 = \% \ K_2O.$

Das freie Alkali bestimmt Verf. mit Hilfe einer etwa dezinormalen alkoholischen Ölsäurelösung, die 28,2 g reine Ölsäure im Liter enthält. Man füllt in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm 20 ccm dieser $^1/_{10}$-Ölsäure und 50 ccm 90%igen Weingeist. In einen zweiten, gleichgroßen Kolben gibt man 2 g der zu prüfenden Seife, 20 ccm der $^1/_{10}$-Ölsäure und wiederum 50 ccm 90%igen Alkohols. Dieses zweite Gefäß wird eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt und hierauf der abgekühlte Inhalt beider Kolben mit $^1/_{10}$-Sodalösung und Phenolphtaleïn titriert. Da ein Teil der im 2. Kolben enthaltenen Ölsäure durch das freie Alkali der Seife gesättigt wurde, läßt sich aus der Differenz beider Bestimmungen die Menge dieses freien Alkalis leicht bestimmen.

*Zur Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen;* von Otto Schmatolla[1]. Zur Wertbestimmung sind erforderlich I. die Bestimmung des freien Alkalis; II. die Bestimmung des Gesamtalkalis, woraus sich nach Abzug des freien Alkalis die Menge der Fettsäuren ziemlich genau berechnen läßt; III. die Menge des Kresols, welche sich aus dem durch Säurezusatz erhaltenen Gemisch von Fettsäuren und Kresol durch Abzug der Menge der Fettsäuren berechnen läßt.

*Feste, desinfizierende Bimsteinalkoholseife.* Um die Benutzung der Handbürste zur Händedesinfektion überflüssig zu machen, empfiehlt S. Pförringer[2] einen Zusatz von Bimstein zum festen Seifenspiritus. Die Herstellung der Bimsteinalkoholseife ist einfach und die Anwendung derselben praktisch, da die Hände nicht spröde und schuppend durch den Gebrauch derselben werden.

*Herstellung eiweißhaltiger Seife.* Um Eiweiß in eine zur Einführung in Seife geeignete Form überzuführen, werden Eiweiß und Eidotter entweder zusammen oder jedes für sich mit Methyl- oder Äthylalkohol versetzt, bis ein dicker, krümeliger Brei entsteht, der nach mechanischer Entfernung des Alkohols mit wasserfreiem Wollfett oder Vaseline zu einer gleichmäßigen Salbe verrührt und der neutralen Grundseife zugesetzt wird. Durch die Behandlung mit Alkohol wird den Eiern das Eieröl entzogen, das leicht ranzig wird. D. R.-P. 134933. O. Heller, Berlin.

*Darstellung einer salbenartigen Spiritusseife.* D. R.-P. Nr. 134406 von Richard Adam, Friedenau bei Berlin. Eine Lösung von 25—35% Seife in 75—65% erwärmtem Alkohol wird erkalten gelassen und die erstarrte Menge alsdann mittels geeigneter Vorrichtungen zu einer Paste verrieben, welche es ermöglicht, die Seife aus luftdicht verschlossenen Behältern, beispielsweise Tuben, bequem herauspressen zu können[3].

1) Pharm. Ztg. 1902, 978. 2) Hyg. Rundsch. 1902, 357.
3) Pharm. Ztg. 1902, 981.

*Beitrag zum Studium der sogenannten desinfizierenden Seifen;* von C. Tonzig [1]). Eingehende Versuche lehrten, daß die den Seifen eigene desinfizierende Kraft durch Zusatz der Desinfizienzien nicht erhöht wird. Das gilt von Kreolin, wie von Sublimat, Salicylsäure, Karbolsäure etc. Die Desinfektionsmittel verlieren in der Seife ihre Wirksamkeit durch chemische Umsetzung. Die beste desinfizierende Seife ist diejenige, welche möglichst rein und möglichst wasserfrei ist.

*Über Vasogene.* Über die Zusammensetzung der Vasogene hat J. Latschinski [2]) Mitteilungen gemacht. Untersucht wurden fünf Muster Vasogen, von denen angenommen wird, daß sie alle deutscher Provenienz sind. Aus der Analyse von zwei Proben wird der Schluß gezogen, 1. daß das Vasogen nichts anderes ist, als das längst bekannte „Werkzeugmaschinenöl", 2. die Oxydation des Vaselins, welches in die Zusammensetzung des Vasogens eingeführt ist, kann kaum merklich die Eigenschaften des Vasogens ändern. Das Vasogen unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur wenig von einem technischen Produkt. Ein flüssiges Vasogen ist näher bestimmt worden und weist auf: Hüblsche Zahl 19,8 %, was 23 % Oleïnsäure entspricht; im festen Vasogen 26,5 % = 30,6 % Oleïnsäure. Flüchtige Stoffe wurden mit Berücksichtigung der entweichenden Oleïnsäure im Dampfbade bestimmt und für flüssiges Vasogen 12,8 %, für festes 7,1 % Alkohol gefunden. Der Verseifungskoeffizient betrug 2,2, der Schmelzpunkt des in ihm enthaltenen unreinen Paraffins betrug 44 ° C.

*Die Darstellung von Ersatzmitteln für Vasogene* hat durch Welmans [3]) eine sehr eingehende Bearbeitung gefunden. Der Verf. beleuchtete die bisher in Vorschlag gebrachten Verfahren, vereinfachte dieselben und machte dann die sehr bemerkenswerte Mitteilung, daß dem Apotheker außer dem bisher angewendeten Paraffinöl noch eine ganze Reihe anderer, leicht zugänglicher Handelsprodukte zur Darstellung brauchbarer und haltbarer Vasogenersatzmittel zur Verfügung stehen, z. B. Amylalkohol, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff - und andere Kohlenstoffverbindungen. Diese alle lassen sich auf folgende Weise in Vasolimente umwandeln: 30 Teile Oleïn und 10 Teile Spirit. Dzondii werden mit 50 Teilen des Kohlenwasserstoffes oder einer anderen in Wasser als unlöslich geltende Verbindung des Kohlenstoffes geschüttelt. Welmans betont dies mit dem Hinzufügen, daß die Mischungen der Kohlenwasserstoffe und sonstiger Kohlenstoffverbindungen mit Seifen noch lange nicht genügend erforscht und ausgebeutet sind. Sie sind jedenfalls berufen, nicht nur in der Medizin und Pharmacie, sondern auch in der Technik noch eine ganz hervorragende Rolle zu spielen.

Ein dünnflüssiges *Vasolimentum* erhält man nach J. Min-

1) Wien. klin. Wchschr. 1902; d. Mnth. f. pr. Derm. 1902, Bd. 35, 348.
2) Führer durch d. Fettindustrie 1902, 98; d. Pharm. Ztg. 1902, 657.
3) Pharm. Ztg. 1902, 379.

des [1]) nach folgenden Vorschriften: I. Paraffin. liqu. 35, Oleïn weiß 35, Spir. Dzondii 25, Spir. Vini 5. II. Paraffin. liqu. 35, Oleïn weiß 35, Spir. Dzondii 20, Spir. Vini 8, Äther 2. III. Paraff. liqu. 35, Oleïn weiß 35, Spir. Dzondii 30. Namentlich die Vorschrift II liefert infolge des Ätherzusatzes ein tadelloses dünnflüssiges Präparat. Ersetzt man das Paraffinöl durch Leinöl, so erhält man klare, dünnflüssige Mischungen, welche Mindes mit dem Namen Linogen bezeichnet. Ein salbenförmiges Linogen erhält man nach folgender Vorschrift: Unguentum Lini (Ol. Lini 3, Paraff. solid. 2) 60, Oleïn weiß 30, Spirit. Dzondii 10,0. Das Wort Linogen ist nicht geschützt, sondern freigegeben.

*Vasoval-Präparate* sind Ersatzmittel für die Vasogene. Sie werden von der Firma Bohny, Hollinger & Co. in Basel dargestellt und in den Handel gebracht [2]).

## Sirupi.

*Versuche über die Haltbarkeit des Sirupus Ferri jodati,* welche wieder einmal von D. Consolin-Tamisier [3]) angestellt wurden, haben ergeben, daß dieser Sirup sich am besten lange Zeit unverändert hält, wenn man je 1 Liter mit 10 Tropfen Milchsäure versetzt und den Saft dann heiß in kleine Fläschchen füllt, die sorgfältig zu verkorken sind.

*Zur Darstellung von Sirupus Ferri jodati concentratus* gibt man nach Weinhold [4]) die vorgeschriebene Menge Eisenfeile in einen Mörser, verreibt mit Wasser, fügt die vorgeschriebene Quantität Jod in kleinen Portionen hinzu, bis Lösung erfolgt, filtriert die Jodeisenlösung in so viel reines Glyzerin, daß das Ganze 100 T. beträgt, und bewahrt das Ganze am Tageslichte auf. Eine sich vielleicht später zeigende gelbe Färbung verschwindet am Sonnenlichte. Man nimmt dann bei Bedarf 1 T. auf 9 T. Sirup simplex, hat dann aber natürlich ein Präparat, welches infolge des Glyzeringehaltes von dem des D. A.-B. IV etwas abweicht.

Zur Darstellung von haltbarem *Succus* und *Sirupus Rubi Idaei* empfiehlt Weinhold [5]) folgendes Verfahren: Man nimmt auf jedes Kilogramm Himbeeren 20 g Zucker, läßt einen Tag gären, preßt dann gut aus und läßt den Saft an einem schattigen Orte gut nachgären, sich setzen und filtriert. Der klar filtrierte Saft wird alsdann in Kilo-Flaschen gefüllt, in ein Wasserbad gegeben und so lange darin stehen gelassen, bis der Saft, ungefähr 20 g, aus den Flaschen herausgeflossen ist. Nun wird rasch verkorkt, fest verbunden und verpicht und die Flaschen liegend aufbewahrt. Der auf diese Weise bereitete Saft hält sich jahrelang und behält sein gutes Aroma. Man gibt zu dem Succus dann die vorgeschriebene Menge Zucker, läßt einmal aufkochen und koliert.

1) Pharm. Post 1902, 165. 2) Pharm. Centralh. 1902, 565.
3) Bull. commerc. 1902, No. 6. 4) Pharm. Post 1902, 451.
5) Ebenda 1902, 464.

Zur Darstellung von *Sirupus Rubi Idaei* schlägt Wilh. Mühlenfeld[1]) die Anwendung von Reinhefe vor, welche eine viel bessere und vor allem gleichmäßigere Gärung bedingt als die aus der Luft in die gequetschten Himbeeren gelangenden wilden Hefen. Die Reinhefe ist zu beziehen von der Hefereinzuchtstation in Geisenheim a. Rh.

*Die Prüfung des Sirupus simplex auf reduzierende Zuckerarten*, welche das D. A.-B. mit Hilfe von Fehling'scher Lösung ausführen läßt, bietet insofern noch nicht genügende Sicherheit, als erfahrungsgemäß auch reine Rohrzuckerlösungen nach längerem Stehen sich mit reduzierendem Zucker anreichern und so zu Beanstandungen Veranlassung geben können. L. Mayer[2]) empfiehlt deshalb die Anwendung von Jodlösung als Reagens, indem er von der Annahme ausgeht, daß die meisten Fälschungen des Sirupus simplex mit dextrinhaltigen Zuckerarten (Stärkezucker, sogen. Capillärsirup) bewirkt werden, was so allgemein aber nicht zutreffen dürfte, da z. B. die flüssige Raffinade des Handels keinen Stärkezucker enthält. Auf Stärkezucker prüft Verf. wie folgt: Man gibt zu etwa 20 ccm des Sirups 8—10 Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in 50%igem Alkohol. War der Saft nur aus Rohrzucker bereitet, so verschwindet die braune Farbe sehr bald und die Flüssigkeit bleibt farblos. War jedoch Glukose bezw. Dextrin vorhanden, so bleibt die braune Färbung bestehen oder es bildet sich ein brauner Niederschlag. War gleichzeitig noch Stärke vorhanden, so tritt daneben noch die bekannte blaue Jodstärkereaktion auf.

## Suppositoria.

*Neue Suppositorienmasse;* von Ed. Crouzel[3]). Die Herstellung einer homogenen Mischung von Kakaobutter mit wirksamen Ingredienzien (Extrakte, Alkaloïde, Salze, Pflanzenpulver etc). zur Bereitung von Suppositorien ist fast immer mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Mit der vom Verf. angegebenen Masse, welche aus Paraffin. solid. part. I, Adip. Lanae anhydric. part. III bereitet wird, gelingt es leicht, alle Ingredienzien, welche in Betracht kommen können, beizumengen, zumal das Wollfett eine reichliche Wassermenge aufnehmen kann und die wasserlöslichen Substanzen gelöst zugemischt werden können.

*Zur Herstellung von Suppositorien* empfiehlt M. Dieudonné[4]) eine Masse, die vor der von M. Crouzel gegebenen Vorschrift den Vorzug eines niedrigeren Schmelzpunktes bietet, ohne an Aufnahmefähigkeit einzubüßen. Dieselbe besteht aus: 1 Teil Paraffin, 9 Teilen wasserfreiem Lanolin, 20 Teilen Kakaobutter. Diese Masse schmilzt bei 35° und läßt sich mit den verschiedensten Substanzen mischen. Um das Anhängen, das durch den Lanolinzusatz verursacht wird, zu verhindern, empfiehlt er die Anwendung von alkoholischer Seifenlösung.

---

1) Pharm. Ztg. 1902, 619. 2) Mercks Rep. 1902, Juni; d. Pharm. Ztg. 1902, 530. 3) Répert. de Pharm. 1902, 7. 4) Ebenda 1902, 153.

## Tablettae.

Eine Zusammenstellung der gebräuchlichen *Hilfsmittel zur Darstellung von Arzneitabletten* brachte die Pharmazeutische Zeitung, mit Abbildungen einer großen Zahl von Tablettenmaschinen [1]).

## Tincturae.

*Vergleichende Untersuchung über die Bereitung der Tinkturen;* von B. Bredemann [2]). Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß die Bereitung der Tinkturen durch Perkolation rationeller ist als die vom D. A.-B. vorgeschriebenen Methoden. Die durch Perkolation hergestellten Tinkturen enthalten mehr Extraktivstoffe, also auch wirksame Substanz als die durch Maceration erhaltenen Tinkturen.

*Vergleichende Untersuchungen über die Bereitung der Tinkturen;* von Paul Koenig [3]). Der Verf. kommt zu demselben Schlusse wie Bredemann und empfiehlt ebenfalls das Perkolationsverfahren. — Dasselbe Thema wurde ferner noch bearbeitet von M. Hollmann [4]) und zwar ebenfalls mit einem zu Gunsten des Perkolationsverfahrens sprechenden Ergebnis.

*Über die Veränderlichkeit der alkoholischen Tinkturen;* von Firbas [5]). Verf. bespricht die durch Einwirkung von Fermenten auftretenden Veränderungen der Tinkturen, welche vermieden werden können, wenn man die Tinkturen kurze Zeit erhitzt und dadurch die Fermente zerstört.

*Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie;* von H. Kunz-Krause [6]). Verf. bespricht in sehr eingehender Weise die Frage: *„Müssen Tinkturen klar und ohne Bodensatz sein?“* und kommt zu dem Schlusse, daß der Revisor berechtigt ist, für die in der Offizin zur direkten Abgabe bestimmten Tinkturen absolute Klarheit zu verlangen. Das Auftreten von Trübungen und Bodensätzen beim Aufbewahren von Tinkturen läßt sich kaum vermeiden, weil diese Veränderungen durch innere Einflüsse, besonders durch Fermentwirkungen hervorgerufen werden. Erst nach längerer Aufbewahrung kommen die Veränderungen zum Stillstand und die Tinkturen behalten dann eine gleichmäßige Zusammensetzung. Nicht ohne Einfluß ist auch die Wirkung des Sonnenlichtes.

*Zur Darstellung von Tinkturen und Lösungen* empfiehlt G. Pégurier [7]) ein Verfahren, wie es bei der Bereitung von Jodtinktur und Mucilago Gummi arabici bereits vielfach geübt wird. Man hängt die zu lösende oder zu extrahierende Substanz in einem Sieb oder einem Stoffbeutel so in die Extraktionsflüssigkeit hinein, daß letztere den grob gepulverten Körper gerade bedeckt, und läßt

1) Pharm. Ztg. 1902, 228. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 12.
3) Ebenda 1902, 57. 4) Ebenda 1902, 226.
5) Naturforscherversammlung Karlsbad 1902; d. Apoth.-Ztg. 1902, 684.
6) Pharm. Centralh. 659.
7) L'Union Pharm. 1902, 81; d. Pharm. Ztg. 1902, 270.

dann ruhig stehen. Durch Herabsinken der gesättigten, schweren Flüssigkeitsschichten wird der fortwährende Zutritt neuer Flüssigkeitsmengen zu dem Extraktionsgut selbsttätig bewerkstelligt und die Extraktion oder Lösung bequemer und schneller erzielt, als mittels des Macerationsverfahrens.

*Die Identitätsreaktion für Catechutinktur,* wie sie das D. A.-B. IV vorschreibt, führt man nach Bourquelot [1]) am besten mit der sehr verdünnten Tinktur aus. Man fügt zu 20 ccm Wasser nur 10 Tropfen derselben und 5 Tropfen 5%iger Kaliumchromatlösung und erhitzt bis zum Kochen. Die charakteristische dunkel kirschrote Farbe ist dann viel schöner zu sehen als in der unverdünnten Tinktur.

*Tinctura Hyoscyami aus frischem Kraut* empfiehlt J. Barclay [2]) als ganz besonders wirksames Bilsenkrautpräparat. In Deutschland ist eine Tinctura Hyoscyami nicht gebräuchlich, die englische Pharmakopöe dagegen kennt eine Tinctura Hyoscyami aus getrocknetem Kraut, welche mit 45%igem Alkohol durch Perkolation im Verhältnis 1 : 10 darzustellen ist. In dieser Tinktur fand Barclay mehr Extraktrückstand, aber weniger Alkaloïde, als in einer aus gesundem, frischem Kraut dargestellten Tinktur. Auch in bezug auf Aroma und Farbe ist das Präparat aus der frischen Droge einem solchen aus trocknem Kraut weit überlegen.

*Zur Anfertigung von Tinctura Jodi* empfiehlt Renault [3]) folgende Methode. In eine Kochflasche mit langem Hals wiegt man die erforderliche Jodmenge, ohne sie vorher zu verreiben; dann füllt man die Kochflasche völlig mit einer gewogenen Menge Spiritus und bindet sie mit Gaze zu. Den Rest Spiritus wiegt man in eine Weithalsflasche, deren Öffnung so groß ist, daß sich der zugebundene Hals der Kochflasche leicht in dieselbe einführen läßt. Mit einigem Geschick gelingt es, die volle Kochflasche so einzuführen, daß möglichst wenig von dem in ihr befindlichen Spiritus ausfließt und der mit Gaze zugebundene Hals wenig in den in der Weithalsflasche befindlichen Spiritus eintaucht. Zweckmäßig wählt man sich die Größenverhältnisse der Flaschen so, daß dies gerade dann eintritt, wenn der Bauch der Kochflasche auf der Öffnung der Weithalsflasche fest aufliegt und derselben also gleichzeitig als Verschluß dient. Durch leichtes Schwenken sucht man das Jod möglichst im Halse der Kochflasche anzusammeln; das Gelöste sinkt dann von selbst infolge des höheren spezifischen Gewichtes zu Boden der Weithalsflasche und das ungelöste Jod ist stets mit ungesättigtem Spiritus, so lange solcher überhaupt vorhanden ist, in Berührung.

*Veränderung der Jodtinktur.* Nach eingehenden Untersuchungen von Beuttner [4]) kann der vorschriftsmäßige Jodgehalt der

---

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, No. 7.
2) Chem. and Drugg. 1902, No. 1167; d. Pharm. Ztg. 1902, 530.
3) Rép. de Pharm. 1902, 247.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 270.

Tinctura Jodi bereits innerhalb Monatsfrist unter den vom Arzneibuch geforderten Minimalgehalt an Jod sinken. Eine Bindung des freien Jods zu Jodwasserstoff, welcher in der Tinktur vorhanden ist, wird durch die Wärme befördert, weshalb die Jodtinktur an einem kühlen Ort aufzubewahren ist. Eine Aufbewahrung an einem vor Licht geschützten Raume dagegen ist nicht erforderlich. Eine ältere Tinktur hat, auch wenn sie durch Zusatz von freiem Jod auf den richtigen Gehalt an solchem gebracht wird, ganz andere Zusammensetzung und therapeutische Wirkung als eine frisch bereitete Jodtinktur, wegen des oben erwähnten vorhandenen Jodwasserstoffs. Die Aufnahme einer Vorschrift ins Arzneibuch zur Prüfung auf einen zuverlässigen Maximalgehalt an Jodwasserstoff ist daher angebracht.

*Nachweis von Crotonöl in der Jodtinktur.* Nach Durien[1]) wird in Frankreich betrügerischer Weise bei der Darstellung der Jodtinktur nicht die Gesamtmenge des vom Kodex vorgeschriebenen Jodes verwendet, sondern dies durch eine kleine Menge Crotonöl ersetzt. Um den Nachweis von Crotonöl zu erbringen, versetzt man 10 g Jodtinktur mit 70 g Wasser, wodurch das Jod ausfällt. Nun fügt man Eisenfeilspäne im Überschuß zu; unter Bildung von Eisenjodür klärt sich die Flüssigkeit. Die letztere schüttelt man mit Äther aus und verdunstet denselben. Bleibt ein öliger Rückstand, so läßt er sich leicht durch seine Wirkung auf die Haut, seinen unangenehmen Geruch und durch die Braunfärbung mit Schwefelsäure als Crotonöl erkennen.

Als *Identitätsreaktion der Opiumpräparate,* z. B. der *Opiumtinktur,* kann nach E. Bourquelot[2]) die Eisenreaktion der Meconsäure herangezogen werden. Man mischt 2 ccm der Tinktur mit 4 ccm Wasser, gibt 1—2 Tropfen Salzsäure hinzu und schüttelt mit Äther aus. Zu der Ätherlösung gibt man wieder 2—3 ccm Wasser und einen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit, wodurch sofort die rote Meconsäurereaktion hervorgerufen wird.

*Tinctura Opii desodorata* erhält man nach Gordon durch Extraktion des Opiums mit kochendem Wasser und Alkohol, Eindampfen der gemischten Flüssigkeiten und Ausschütteln derselben mit geschmolzenem Paraffin. Dieses Verfahren hat E. Ebert[3]) wiederholt nachgeprüft, gibt aber dem folgenden den Vorzug: Das in Scheiben oder Streifen geschnittene feuchte Opium wird mit 4 T. heißen Wassers 12 Stunden lang maceriert, oder so lange, bis das Opium gänzlich zerfallen ist. Dann wird mit der Hand ausgepreßt. Der Rückstand wird nochmals mit 2 T. heißen Wassers maceriert, gepreßt und der nun gewonnene Preßrückstand ebenso behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt, koliert und auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft. Darauf wird der Preßrückstand mit 1 T. verdünnter Essigsäure auf dem Wasser-

1) Bull. des sciences pharm. 1901.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XV, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1902, 346
3) Amer. Journ. of Pharm 1902, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1902, 353.

bade einige Stunden maceriert, koliert, abgepreßt und die Preßflüssigkeit zur Trockne eingedampft. Dieses trockne Extrakt gibt man zu den wässerigen Flüssigkeiten, dampft bis auf 4 T. ein, läßt erkalten und läßt 12 Stunden mit dem gleichen Volumen Petroleumäther (ca. 0,650 spez. Gew.) in Berührung. Darauf werden die beiden Schichten getrennt, der Opiumauszug filtriert, zur Hälfte eingedampft und (nach vorhergegangener Morphinbestimmung) mit verdünntem Weingeist zur gewünschten Stärke verdünnt.

## Unguenta.

*Darstellung steriler Salbenmischungen.* D. R.-P. No. 135420 von Walter Büchelen in Berlin. Sterile Salbenmischungen werden durch Erhitzen in luftdicht verschlossenen Gefäßen hergestellt. Zwecks Abkürzung der zum Abkühlen des Mischgefäßes dienenden Zeit werden die einzelnen Bestandteile bereits in sterilisiertem Zustande in das keimfreie Gefäß eingeführt, in diesem unter geringer Erwärmung bei Ausschluß von Luft gemischt und direkt aus dem Gefäß bei Luftabschluß in Versandgefäße abgefüllt [1]).

*Entmischung der grauen Salbe.* Die Beobachtung Crouzels, daß Vaselinsalben, die unlösliche Körper enthielten, eine Entmischung unter Körnerbildung erfuhren, veranlaßte J. Cambe [2]), die graue Quecksilbersalbe auf ihr diesbezügliches Verhalten hin zu untersuchen. Seine Annahme ging dahin, daß die Ursache einer derartigen Entmischung auf der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte des Quecksilbers und des Fettes beruhe. Er fand, daß die oberen Schichten der Salbe weniger Quecksilber enthielten, als die unteren. Es wäre daher zu empfehlen, nicht zu große Mengen aufzubewahren und die Salbe vor der Abgabe durch Umrühren zu mischen.

Beitrag zur *Untersuchung der grauen Quecksilbersalbe*; von K. [3]). Behandelt man eine mehr oder minder ranzig riechende offizinelle Quecksilbersalbe mit Äther, um das Fett zu lösen, und setzt den vereinigten Ätherauszügen Zinnchlorürlösung des Deutschen Arzneibuches hinzu, so entsteht sofort ein weißlicher, bald ins Graue übergehender Niederschlag von Quecksilber. Daß letzteres in der ätherischen Lösung als Oxyd vorhanden war, bewies der Umstand, daß konzentrierte Salzsäure keinen Niederschlag veranlaßte. Es zeigte sich auch fernerhin, daß nicht bloß ein Quecksilbersalz, sondern deren mehrere vorlagen; denn ein Teil derselben löste sich in Äther leicht, während ein anderer Teil trotz vier- bis fünfmaliger Behandlung mit Äther ungelöst blieb und das Zusammenfließen des Quecksilbers verhinderte. Wird die an der Glaswand hängende Masse mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, so löst sich das Quecksilber unter Abspaltung der Fettsäure als Quecksilberchlorid, aus welcher Lösung es durch Zinnchlorür me-

1) Pharm. Ztg. 1902, 927. 2) Bull. des sciences pharm.
3) Süd. Apoth.-Ztg. 1902, 93.

tallisch gefällt werden kann, wenn dieselbe vorher mit wenig Wasser verdünnt worden ist. Wird statt der Salzsäure Essigäther genommen, so findet selbst in der Wärme nur eine teilweise Lösung statt, dagegen ballen sich die Fettteilchen derartig zu Klümpchen zusammen, daß sie von dem metallischen Quecksilber fortgeschwemmt werden können. Bei frischbereiteter Salbe konnten keine fettsauren Salze nachgewiesen werden, während der Gehalt an solchen ein um so größerer war, als die Salbe alt und ranzig war. Zum Zwecke einer genaueren Bestimmung des Quecksilbergehaltes wurden 6 g Salbe dreimal mit Äther behandelt, der ätherischen Lösung Zinnchlorürlösung zugesetzt und der Äther von dem Quecksilber abgegossen, dieses mit Äther gewaschen und in Königswasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine solche, die durch Behandeln des zuerst gebliebenen Quecksilbers mit Essigäther und Salzsäure gewonnen war, zugesetzt. Der Mischung wurde Zinnchlorür zugesetzt und das ausgeschiedene Quecksilber auf einem getrochneten und gewogenen Filter gesammelt. Es wurden 0,07 g gleich 1,16 % Quecksilber gefunden, die sich auf 4,4 % Quecksilberoleat berechnen. Als Gesamt-Quecksilbergehalt der 6 g Salbe wurden 1,95 g Metall gefunden. Daß das Quecksilberoleat und wohl auch die anderen fettsauren Salze die Fähigkeit besitzen, Quecksilber zu töten, hat die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten Nordamerikas veranlaßt, bei der Darstellung der Salbe 2 % Oleat zu verwenden. Dies ist auch der Grund, daß so vielfach und seit Alters her bei der Quecksilbertötung alte Salbe verwendet wurde. Ob die ätzende Wirkung ranziger Salben den Säuren oder mehr den Quecksilberoxydsalzen zuzuschreiben ist, verdient größere Beachtung, als es bisher geschehen.

## Vina.

Die *Darstellung und Prüfung der Condurangopräparate* behandelt ein Aufsatz von A. J. Tonella [1]), der von der Ansicht ausgeht, daß als wichtigstes Prinzip der Condurangorinde das Condurangin zu betrachten sei. Die quantitative Bestimmung desselben wird in folgender Weise ausgeführt: Von *Vinum Condurango* werden 20 g mit 20 ccm Chloroform eine Minute lang tüchtig geschüttelt, dann schnell 3 g Traganthpulver zugefügt. Nun wird wiederum geschüttelt und nach einigen Minuten von 15 ccm des Chloroforms das Lösungsmittel abgedampft. Es wurden auf diese Weise 0,15—0,17 % Condurangin gefunden. Als zweites Kriterium für die Echtheit des Weines verlangt Verf., daß derselbe sich beim Erhitzen auf 100° sofort trübt. Im *Extractum Condurango fluidum* des Handels fand Verf. auf etwa gleiche Weise 0,9—2,56 % Condurangin und 17—18 % Extraktivstoffe. Er empfiehlt folgende Darstellungsmethode: 600 g Rinde werden mit einem Gemisch aus 4 T. Wasser, 10 T. starkem Spiritus und 1 T. Glycerin perkoliert.

1) Pharm. Weekbl. 1902, No. 22; d. Pharm. Ztg. 1902, 608.

Die zuerst gesammelten 480 g Perkolat stellt man beiseite, erschöpft dann die Droge mit einer Mischung aus 1 T. starkem Spiritus und 3 T. Wasser, dampft dieses Perkolat bis zu 120 g ein und mischt die so erhaltenen Extrakte. Die Mischung wird nach einigen Tagen filtriert. Ein so dargestelltes Fluidextrakt enthielt 3,6 % Condurangin und 19,5 % feste Bestandteile. Von den verschiedenen Arten des sogen. *Decoctum Condurango* zeigte sich dasjenige am gehaltreichsten, welches ohne vorhergehende Maceration durch kochendes Wasser lege artis bereitet, aber erst nach vollkommenem Erkalten (2 Stunden) koliert worden war. Ein solches Dekokt (1 : 11) enthielt 1,48 % feste Bestandteile neben 0,088 % Condurangin.

## Verbandstoffe.

*Ergebnisse bakteriologischer Untersuchungen von Jodoformverbandstoffen;* von J. Thomann[1]). Auf Grund bakteriologischer Untersuchungen stellt der Verf. fest, daß nur die Jodoformverbandstoffe als keimfrei anzusehen sind, denen das Jodoform auf nassem Wege einverleibt worden ist. Dies ist jedoch nur direkt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Fall, und eine nachträgliche Infektion ist keineswegs ausgeschlossen. Man muß daher beim Trocknen, Aufrollen und Verpacken die Infektion zu vermeiden suchen, indem man das Trocknen nach dem Imprägnieren in einem durch Watte filtrierten Luftstrome vornimmt und beim Aufrollen und Verpacken sterilisierte Kautschuk-Handschuhe über die Hände zieht. Die Verpackung muß möglichst luftdicht sein. Bakterien bleiben in Jodoformgaze während einiger Zeit entwickelungsfähig.

Die *Bestimmung des Sublimats in Verbandstoffen* läßt sich nach G. Frerichs[2]) in folgender Weise direkt auf der Faser ausführen: Man bringt 5 g der Gaze oder der Watte auf einen Trichter, drückt sie mäßig fest zusammen und übergießt nun mit Schwefelammoniumlösung, sodaß der Verbandstoff langsam damit durchtränkt wird. Um zu sparen, kann man das Schwefelammonium auch noch mit der gleichen Menge Wasser verdünnen. Wenn der Verbandstoff mit dem Reagens durchtränkt ist, wäscht man ihn mit reichlichen Mengen gewöhnlichen Wassers aus. Zwischendurch setzt man dem Waschwasser einmal etwas Salzsäure zu und wäscht dann mit reinem Wasser wieder nach. Durch die Salzsäure werden die letzten Spuren von Schwefelammonium, welche etwa von den Fasern durch Absorption festgehalten sein könnten, zerstört und unschädlich gemacht. Der durch das Quecksilbersulfid grau bis schwarz gefärbte Verbandstoff wird nun mit den Fingern gut ausgedrückt, in ein weithalsiges Glas mit Glasstopfen (ca. 300 ccm Inhalt) gebracht und mit 15—25 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung übergossen. Bei Gaze genügen 15 ccm, bei

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 346.
2) Apoth.-Ztg. 1902, 834.

Watte nimmt man besser mehr. Durch Zusammendrücken mit einem Glasstabe befördert man das Durchdringen der Jodlösung, spült dann den Glasstab mit wenig Wasser ab und läßt das Glas kurze Zeit verschlossen stehen. Darauf fügt man etwa 200 ccm Wasser hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung nach Zusatz von Stärkelösung das nicht verbrauchte Jod zurück, wobei man kräftig durchschüttelt. Gegen Ende der Titration kann man bei Watte auch mit einem Glasstabe gut durchrühren, bei Gaze genügt kräftiges Schütteln. Durch Multiplikation der Anzahl der Kubikzentimeter Jodlösung, welche zur Umsetzung des Quecksilbersulfids verbraucht sind, mit 0,01355 g erfährt man dann die Menge des Sublimats, welche in 5 g des Verbandstoffes enthalten war. — Zur qualitativen Prüfung von Sublimatverbandstoffen auf gleichmäßige Imprägnierung legt man eine Probe flach ausgebreitet auf einen Teller (bei Gaze mehrere Lagen übereinander) und übergießt mit Schwefelwasserstoffwasser oder einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung. Die Färbung des Verbandstoffes muß dann eine möglichst gleichmäßige sein, was bei Gazen auch wohl meistens der Fall sein wird. Bei Watte kann es sehr leicht vorkommen, daß nach der Behandlung mit Schwefelammonium vollständig weiße, sublimatfreie Stellen neben ungleichmäßig verteilten grauen bis schwarzen Stellen vorhanden sind. Eine solche Watte ist natürlich unzulässig.

---

# V. Medizinische Chemie.

*Beiträge zur Harnkonservierung;* von Varges[1]. Nach den Versuchen des Verf. erwies sich ein Zusatz nachstehend aufgeführter Konservierungsmittel für je 1500 ccm Harn am zweckmäßigsten: 0,25 g Quecksilberchlorid, 0,10 g Quecksilberjodid, 0,10 g Quecksilberoxycyanid, 1,0 g Chinosol, 1,0 g Fluornatrium, 1,5 g Salicylsäure, 10 ccm Chloroform. Durch Quecksilberchlorid und Fluornatrium werden geringe Eiweißmengen nach eintägigem Stehen ausgefällt. Auf eine quantitative Zuckerbestimmung üben diese Chemikalien keinen störenden Einfluß aus. Innerhalb 3 Wochen hatte der Zuckergehalt in den mit Chloroform oder Chinosol konservierten Harnen am wenigsten abgenommen; das nächst günstige Resultat ergab der Zusatz von Quecksilberoxycyanid. Harn mit 3,32 % Zucker durch Chinosol konserviert, hatte nach 3 Wochen 3,30 % Zucker, ein 3,29 % Zucker enthaltender Urin, mit Chloroform versetzt, enthielt nach 3 Wochen noch 3,27 % Zucker und ein Harn mit 3,31 % Zucker, der einen Zusatz von Quecksilberoxycyanid erhalten hatte, ergab nach 3 Wochen bei der Untersuchung noch 3,28 % Zucker. In allen konservierten Harnproben konnte Verf. erst nach 4 Tagen eine Abnahme des Säuregehaltes feststellen. Eine nachteilige Einwirkung des Chinosols und des Quecksilberoxycyanids auf die Indikan-, Aceton-, Gallenfarbstoff- sowie Acetessigsäurebestimmung ist nicht beobachtet worden. Der Zusatz von Quecksilberjodid mit Jodkalium erschwerte den Nachweis der Gallenfarbstoffe, da der Harn durch diesen Zusatz zu dunkel gefärbt wurde. Verf. empfiehlt hiernach als Konservierungsmittel für Harn zunächst das Chinosol und das Quecksilberoxycyanid, in zweiter Linie das Chloroform.

*Beitrag zur Harnkonservierung;* von O. Schweissinger[2]. Für die Konservierung des Harns eignet sich nach den Erfahrungen des Verf. am meisten das Thymol, welches auch den Kranken ohne Bedenken in die Hände gegeben werden kann. Es hindert die Zersetzung des Harnes vollkommen und stört die Reaktion auf andere Körper fast nie. Ein Körnchen von der Größe eines großen

1) Pharm. Zentrh. 1902, 75. 2) Ebenda 1902, 117.

Stecknadelknopfes zu 100 ccm Harn gegeben, hindert die Zersetzung auf sehr lange Zeit.

*Formaldehyd als Harnkonservierungsmittel.* Nicht selten wird Formaldehyd als fäulnishemmendes Mittel zur Harnkonservierung benutzt. Wie M. Jaffe[1]) indessen nachweisen konnte, ist derselbe für Zwecke der Harnanalyse in den meisten Fällen ungeeignet, da er viele wichtige Reaktionen desselben, wie Indican, Harnsäure, Acetessigsäure, Pentosen u. s. w., stört oder gänzlich aufhebt. Für den Nachweis von Harnstoff, Gallenfarbstoff ist ein Formaldehydzusatz nicht hinderlich.

*Ein Apparat für diverse harnanalytische Zwecke;* von Ferdinand Kryž[2]). Der Apparat kann sowohl zur Bestimmung des Zuckers, als auch des Stickstoffgehaltes benutzt werden, sowie zur Sedimentierung des Harnes.

*Die durch Arzneimittel und Gifte bedingte Geruchs- und Farbenveränderung des Harns und die Fluorescenz desselben;* von F. Kryž[3]).

*Über den Wert der Beckmann'schen Gefrierpunktsbestimmung für die Beurteilung des Harnes;* von Fuchs[4]). Verf. faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen folgendermaßen zusammen: 1. Der Wert der Beckmann'schen Gefrierpunktsbestimmung zur Feststellung der Nierenfunktion ist unzweifelhaft festgestellt. Schon aus der Gefrierpunktsbestimmung des Harnes unter Berücksichtigung der Tagesmenge läßt sich ein Schluss auf die genügende Funktion der Nieren ziehen. 2. Für die allgemeine Beurteilung des Harnes läßt sich sagen, daß bei normalem Harn die Gefrierpunktsdepression proportional dem spezifischen Gewichte ist und durch Multiplikation der beiden letzten Stellen des spezifischen Gewichtes mit 0,075° C. die Gefrierpunktserniedrigung berechnet werden kann. Ist die beobachtete Depression mehr als 0,1 geringer, so ist der Harn nicht mehr normal und ist auf Zucker bezw. Eiweiß chemisch zu prüfen. Ist Zucker nachgewiesen, so läßt sich der Zuckergehalt durch Multiplikation mit 10 der Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Depression schätzen.

*Nachweis von Acetessigsäure im Harn;* von Riegler[5]). Bringt man in ein kleines Erlenmeyer-Kölbchen etwa 50 ccm Harn, säuert mit 20—30 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und fügt etwa 50 ccm einer 6%igen Jodsäurelösung hinzu, so wird bei Gegenwart von Acetessigsäure nach dem Mischen sofort eine rosa Farbe auftreten, welche nach etwa einer halben Stunde verschwindet. Ein diabetischer Harn, welcher diese Säure nicht enthält, verhält sich dieser Reaktion gegenüber negativ. Je mehr Acetessigsäure der Harn enthält, desto intensiver ist die rote Farbe. Gibt man etwas Chloroform hinzu und schüttelt man, so bleibt bei Gegenwart der Acetessigsäure dasselbe farblos. Letzterer Umstand ist ein sicherer Beweis dafür, daß man einen Acetessigsäure enthalten-

1) Therapie der Gegenwart 1902, 165. 2) Pharm. Post 1902, 249. 3) Ebenda 1902, 439. 4) Naturforscherverss. Karlsbad 1902; d. Apoth.-Ztg. 1902, 671. 5) Wien. Med. Blätter 1902, 227.

den diabetischen Harn vor sich hat. Normaler Harn mit Jodsäure versetzt, färbt Chloroform immer violett.

Da der *Nachweis von Brom im Harn und Speichel* infolge der Gegenwart von Rhodanverbindungen oder von Jod nach den gewöhnlichen Methoden meist unsicher wird, so empfiehlt es sich, wie Sticker gefunden hat, vorher die Rhodanverbindungen und das Jod durch Zusatz von schwefliger Säure und Kupfervitriollösung aus dem eingeengten Harn auszufällen. Aus dem Filtrat wird die schweflige Säure durch Erhitzen ausgetrieben, dann wird nach vorhergehender Abkühlung eine Spur Salzsäure zugesetzt und dann Chlorwasser zur Freimachung des Broms, welches mit Chloroform mit gelber oder brauner Farbe ausgezogen wird. Im Chloroformauszug wird Brom bekanntlich mit Jodkalium nachgewiesen, nach dessen Zusatz das Chloroform eine weinrote Farbe von freiem Jod annimmt. Noch einfacher und schärfer ist ein von Carnot[1]) angegebenes Verfahren. Das etwa im Harn oder Speichel anwesende Jod wird durch Schwefelsäure, die mit Salpetersäuredämpfen gesättigt ist, entbunden und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Nach Abscheidung des Jods fügt man ein wenig Chromsäure und Schwefelsäure zu der Flüssigkeit, erwärmt zum Kochen und hält ein mit Fluoresceïn gelb gefärbtes Filtrierpapier darüber, welches durch Spuren von Brom gerötet wird. Im Speichel konnte Verf. mit dieser Methode nach Aufnahme größerer Mengen von Bromsalzen Brom nachweisen. Ohne vorhergehende Bromeinführung fand sich Brom im Speichel und Harn und in der Asche von Gehirn, Leber, Nieren, Schilddrüse und Muskelfleisch nie. Jod wurde vereinzelt, ohne vorhergehende Jodeinnahme, vom Verf. im menschlichen Harn, in menschlichen Hoden und in Kuhmilch gefunden.

*Chlorbestimmung im Harne.* Nach einem vereinigten Verfahren von Gay-Lussac und dem von Neubauer und Salkowski läßt sich nach M. Bernard[2]) der Chlorgehalt des Harnes genau bestimmen. Man dampft den Harn unter Zusatz von Soda und Kalisalpeter ein, verascht, löst den Rückstand in wenig verdünnter Salpetersäure, neutralisiert nachher genau mit Soda und fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit Barytwasser, worauf man die Chloride mit salpetersaurem Silber titriert. Die Resultate sind genau, da die Harnsäure und alle die Silberlösung reduzierenden Substanzen durch diese Behandlungsweise aus dem Harn entfernt sind.

*Über eine neue Methode zur Bestimmung des Eisens im Harne;* von Goswin Zickgraf[3]). Zur Bestimmung des Eisens im Harne verfährt Verf. auf Vorschlag von Kobert folgendermaßen. 500 ccm Harn werden in einem Becherglase mit 70 ccm einer verdünnten Eiweißlösung versetzt, gut umgerührt, mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure sauer gemacht und $^1/_2$ Stunde im Wasserbade gekocht. Zur Herstellung der Eiweißlösung wird das Weiße von

1) Münch. Med. Wschr. 1902, No. 32; d. Pharm. Ztg. 1902, 719.
2) Pharm. Ztg. 1902, 656. 3) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, 488.

zwei oder mehr Eiern in einer Flasche mit 2 Teilen Wasser verdünnt, kräftig durchgeschüttelt und filtriert. Da das erste Filtrat etwas weniger eiweißhaltig ist, muß man, um immer gleichviel Eiweiß dem Harne zuzusetzen, warten, bis die Filtration fertig ist. Nach dem Absetzen des koagulierten Eiweißes im Harne bringt man es zweckmäßig auf 3 Filter; am besten wird etwas abgesaugt. Die Filtration ist in ungefähr 1 Stunde beendigt. Man trocknet und verascht vorsichtig in einem größeren Porzellantiegel, bis eine poröse Kohle entstanden ist. Das weitere Veraschen bedarf keiner Kontrolle mehr, nur muß die Kohle zuweilen mit einem Achatpistill verrieben werden. Das Glühen am Gebläse braucht nur solange fortgesetzt werden, bis keine aufglühenden Filterteilchen mehr vorhanden sind; weiteres Glühen hat keinen Zweck, da die Asche schwarz bleibt. Das schwarze Pulver wird sofort mit Kaliumbisulfat geschmolzen, dabei muß stark am Gebläse geglüht werden. Man löst die Schmelze in Wasser, filtriert und engt das Filtrat ein. Das Filter wird nach dem Trocknen verascht und wieder mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Die Schmelze wird mit dem ersten Filtrat im Reduktionskolben vereinigt, mit Zink und Schwefelsäure reduziert und mit Permanganat titriert. Der Eisengehalt des Eiweißes betrug im Durchschnitt in der zum Fällen des Eisens notwendigen Menge 0,36 mg; dieser Wert wurde von den gefundenen Werten subtrahiert.

*Über eine einfache Methode der Eisenbestimmung bei Stoffwechselversuchen;* von A. Neumann[1]). Die zu untersuchende Substanz wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure verascht, dann von einer Zinkmischung, die auf 100 ccm Wasser 1 g Zinksulfat und 10 g Natriumphosphat enthält, hinzugefügt, dann Ammoniak, bis beim Schütteln ein Niederschlag auftritt. Dieser enthält alles Eisen. Nach 5—10 Minuten langem Kochen wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter gegeben, der etwaige Filterrückstand zum Niederschlag gefügt, dieser in wenig Salzsäure eben gelöst und nach Jodkalium- und Stärkezusatz mit Thiosulfat titriert. Neumann fand viel weniger Eisen im Tagesharn, als im allgemeinen angegeben wird, nämlich nur etwa 1 mg pro die.

*Eine einfache, dabei empfindliche Eiweißprobe im Harn,* welche besonders dann zu empfehlen ist, wenn nur einige Tropfen Harn zur Verfügung stehen, ist nach Angabe von Z. Bychowsk[2]) folgende: Man schüttet in ein Reagensglas oder in irgend ein anderes beliebiges, farbloses Gefäß, welches heißes Wasser enthält, einen Tropfen Harn. Enthält letzterer nur Spuren Eiweiß, so entsteht in dem Wasser eine sehr leicht wahrnehmbare opaleszierende Trübung, die ganz an die Rauchwolke einer Zigarre erinnert. Diese Reaktion, die eigentlich nur als eine Abänderung der Kochprobe sich erweist, ist viel empfindlicher und entscheidender als die Koch-

---

1) Ver.-Beil. Dtsch. med. Wchschr. 1902, 92.
2) Deutsch. Med. Woch. 1902, 33.

probe selbst, da sie auf Farbenkontrast zwischen dem farblosen Wasser und opaleszierendem koaguliertem Eiweiß beruht. Bezüglich der Ausführung der Probe ist es zweckdienlich, das Reagensglas auf schwarzen Untergrund zu halten.

Zum *Nachweis von Eiweiß im Harn* empfiehlt M. Heidenhain [1]) ein Verfahren, welches darauf beruht, daß Eiweißstoffe mit Farbstoffen gefärbte Niederschläge geben, welche die Erkennung selbst der geringsten Spuren von Eiweiß ermöglichen. Als besonders empfindliches Reagens zeigte sich das Violettschwarz der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Zur Ausführung der Reaktion säuert man den Harn mit etwa 0,4 % Essigsäure an und erwärmt um das Eiweiß in Acidalbumin überzuführen. Auf Zusatz von 1—3 ccm der 0,04 %igen Lösung zu 15 ccm des Harns entsteht dann bei Gegenwart von Eiweiß ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag.

*Die volumetrische Bestimmung des Eiweißes im Harn* empfiehlt A. Jolles [2]) an Stelle der bisher gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden, weil sie ebenso genau, in ihrer Ausführung aber bedeutend bequemer ist als diese. Sie läßt sich darauf gründen, daß die vorschriftsmäßig abgeschiedenen Eiweißkörper mit Permanganat in schwach saurer Lösung oxydiert werden und hierauf nach vorangegangener Neutralisation der Stickstoff in einem Azotometer durch unterbromigsaures Natron frei gemacht und gemessen wird. Hierbei liefert jeder Eiweißkörper einen bestimmten Prozentsatz an Stickstoff, und umgekehrt kann man aus der gemessenen Stickstoffmenge den Eiweißgehalt berechnen.

*Nachweis von Albuminoïden im Harn;* von A. Maitre [3]). Der Harn, welcher auf einen Gehalt an Albuminoïden geprüft werden soll, muß vollkommen klar sein und sauer reagieren. In alkalischen Flüssigkeiten lassen sich die Albuminoïde nur schwer zur Koagulierung bringen. Läßt sich der Harn nicht durch einfaches Filtrieren klären, so fügt man tropfenweise Alkalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, erwärmt gelinde, läßt erkalten und filtriert. Beim Ausfällen der Erdalkaliphosphate werden die suspendierten Stoffe mit niedergerissen. Das Filtrat wird bis zur schwach saueren Reaktion mit verdünnter Essigsäure versetzt. — Der Harn darf weder Alkaloïde noch Arzneikörper — wie Chinin, Antipyretika — enthalten. Man prüft auf derartige Stoffe mit Bouchardats Reagens, welches bekanntlich die Albuminoïde nicht fällt. Zum Nachweis der Albuminoïde bedient man sich dann folgender Methoden: Man verteilt einige Kubikzentimeter des Harns in 3 Reagensgläser, versetzt den ersten Teil mit Essigsäure (Abscheidung von Mucin, Eiter), den zweiten Teil mit Esbachs oder Tanrets Reagens (Abscheidung von Globulin, Serin, Peptonen), den dritten mit essigsaurer Ferrocyankaliumlösung (Abscheidung von Albumosen oder Propeptonen). Entsteht in keinem Falle eine

1) D. Med. Wchschr. 1902, No. 11. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1902, No. 10. 3) L'Union pharm. 1902, 209.

Trübung oder Abscheidung, so sind in dem betreffenden Harn keine Albuminoïde vorhanden. — Hat man bei vorstehenden Reaktionen ein positives Resultat erhalten, so verfährt man weiter nach folgendem Schema:

**Der Harn wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure versetzt. Man erhält:**

- **Eine Trübung oder einen Niederschlag.**
  1. Der Niederschlag löst sich, nachdem man die überstehende Flüssigkeit klar abgegossen hat, in Ammoniak zu einer dicken, schleimigen Flüssigkeit. Der Harn enthält zahlreiche Leukocyten . . . . . . . . . . *Eiter.*
  2. Der Harn enthält wenig oder gar keine Leukocyten, aber zahlreiche Epithelzellen . . *Mucin.*
- **Eine klare Flüssigkeit, welche weder Eiter noch Mucin enthält. Man fügt einige Tropfen Trichloressigsäure (1:4) hinzu und kocht eine halbe Minute lang. Man erhält:**
  - Eine Trübung oder einen Niederschlag: Der ursprüngliche, von Eiter und Mucin befreite Harn wird neutralisiert und mit gleichem Volumen 50%ig. Ammoniumsulfatlösung versetzt. Man erhält:
    - Eine Trübung oder einen Niederschlag . . *Globulin.*
    - Eine klare Flüssigkeit, aber der von Eiter und Mucin befreite Harn gibt mit Trichloressigsäure in der Wärme eine Trübung oder einen Niederschlag . . . . *Serin.*
  - Eine klare Flüssigkeit: Der von Eiter und Mucin befreite Harn wird mit essigsaurer Ferrocyankaliumlösung versetzt. Man erhält:
    - Eine Trübung oder eine Abscheidung, die sich beim Erwärmen auflöst, beim Abkühlen aber wieder erscheint und dann in verdünnter Natriumkarbonatlösung löslich ist . . . *Albumosen* oder *Propeptone.*
    - Eine klare Flüssigkeit. Der von sonstigen Albuminoïden befreite Harn gibt mit Tanrets oder Esbachs Reagens einen in der Wärme löslichen Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder abscheidet . . *Peptone.*

*Der Nachweis von Harnpepton* wird bei Gegenwart von Urobilin dadurch erschwert, daß dieses bei der Fällung des Peptons mit fällt und beide Körper die Biuretreaktion geben. Die Abscheidung des Harnpeptons geschieht mit Phosphorwolframsäure oder Ammoniumsulfat. Mit Phosphorwolframsäure geht das Urobilin eine Verbindung ein, aus dem Ammoniumsulfatniederschlage kann es aber mit Alkohol nach Bang ausgewaschen werden. Bleiacetat eignet sich auch nicht, da auch das Pepton mit gefällt wird. Am besten gelangt man nach Cerny[2]) zum Ziele, wenn man den Harn nach Hofmeister mit Tannin behandelt und den Niederschlag mit Barythydrat zerlegt. Dann gelingt die Entfärbung der meist dunkel gefärbten Flüssigkeit durch schwaches Erwärmen und anhaltendes Schütteln mit Luft. Der auf diese Weise vorbereitete Harn kann mit der Biuretreaktion auf Harnpepton geprüft werden. Zahlreiche Harne wurden in der Weise untersucht, daß die Phosphorwolframsäureniederschläge mit Barythydrat zerlegt und mit Luft geschüttelt wurden. Sie ergaben in den letzten Filtraten nur Spuren von Urobilin auch bei größerem ursprünglichen Gehalte.

*Über eine Modifikation der Huppertschen Gallenfarbstoffreaktion;* von M. Nakayama[1]). Daß unter den zahlreichen, bisher vorgeschlagenen Gallenfarbstoffproben die Huppertsche Reaktion den ersten Rang einnimmt, ist durch eingehende Untersuchung von J. Munk und von A. Jolles festgestellt. Gelegentlich einer Untersuchung über die Gallenfarbstoffe glaubt Verf. diese Methode verbessert, ihre Schärfe und Sicherheit vergrössert zu haben. Zu der Reaktion sind nach ihm erforderlich: 1. Eine Mischung von 99 Teilen Alkohol von 95 Vol.-% und 1 Teil rauchender Salzsäure, die im Liter 4 g Eisenchlorid enthält. 2. Eine 10 %ige Chlorbaryumlösung. Zur Ausführung der Reaktion werden 5 ccm saueren ikterischen Harns im Rohre einer Handzentrifuge mit dem gleichen Volumen Chlorbaryumlösung gemischt und kurze Zeit zentrifugiert. Die klare, über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird dekantiert, der Niederschlag mit 2 ccm des oben erwähnten Reagens übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt und zum Sieden erhitzt. Die über dem Baryumsulfat stehende Flüssigkeit nimmt dabei eine sehr schön grüne oder blaugrüne Färbung an. Setzt man nun gelbgefärbte Salpetersäure hinzu, so geht die blaue Farbe in Violett und Rot über.

*Vorkommen von Harnzylindern in eiweißfreiem Harn.* Daß Harnzylinder in eiweißfreiem Harne vorkommen, unterliegt keinem Zweifel. Auch Craandyk[3]) bestätigt dies. Wenn nun diese Gebilde jetzt häufiger im eiweißfreien Harne angetroffen werden als früher, so führt letzterer dies auf eine verbesserte Sediment-Untersuchung durch die Zentrifuge zurück. Man darf nicht unberücksichtigt lassen, daß in Fällen, wo keine Zentrifuge benutzt wird, beim längeren Stehen des Harns zum Absetzenlassen des Boden-

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 320. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 398.
3) Correspond.-Bl. f. schw. Ärzte 1902, 299.

satzes die Harnzylinder durch eventuell vorhandenes Pepton — Peptonurie ist eine häufige Begleiterscheinung der Serumalbuminurie — verdaut werden können. Tatsächlich findet häufig beim längeren Stehen eine Verringerung der Zahl der Harnzylinder statt bis zum völligen Verschwinden derselben. Erfahrungsgemäß soll man nun einen Harn nicht länger als 4—6 Stunden zum Absetzen an einem kühlen Orte stehen lassen, dann den Harn zum Nachweis von spärlich vorhandenen Harnzylindern zentrifugieren. Durch das Stehenlassen wird den festen Bestandteilen sum Absetzen Gelegenheit gegeben, wodurch sie ausgiebiger für die Zentrifuge gesammelt werden können.

*Nachweis von Harnsäure.* Riegler[1]) hat den von ihm angegebenen Nachweis von Harnsäure mit Molybdänsäure[2]) weiter verfolgt und gefunden, daß man an Stelle von Kali- oder Natronlauge eine 10 %ige Dinatriumphosphatlösung anwenden kann. Dadurch ist man im Stande, diese Reaktion von der Anwesenheit von Eiweißkörpern, Albumosen und Peptonen, welche mit Phosphormolybdänsäure und Kalilauge (allerdings erst in konzentrierter Form) das Auftreten einer blauen Färbung bedingen, unabhängig zu machen. Versetzt man nämlich 5 ccm einer selbst konzentrierten Lösung oben genannter Körper mit 5 ccm einer 10 %igen Dinatriumphosphatlösung, so entsteht im Anfange gar keine und erst nach längerer Zeit eine sehr schwach bläuliche Färbung, während eine Uratlösung, die 0,01 % Harnsäure enthält, sofort eine dunkelblaue Färbung bedingt. Am einfachsten führt man die Probe in der Weise aus, daß man 10 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit oder einige Körnchen der trockenen Substanz (z. B. Harnsediment) in ein kleines Porzellanschälchen bringt, einige Kriställchen Phosphormolybdänsäure und schließlich 20 Tropfen einer 10 %igen Dinatriumphosphatlösung hinzufügt. Tritt am Boden des Schälchens sofort eine blaue Färbung auf, so ist diese der Harnsäure zuzuschreiben.

*Uricometer* nennt Ruhemann[3]) einen von ihm konstruierten Apparat zur Bestimmung der Harnsäure. Die Bestimmungsmethode beruht darauf, daß die Harnsäure Jod bindet, sodaß man aus dem Verbrauch an Jodlösung von bestimmtem Gehalt die Menge der Harnsäure berechnen kann. Das Uricometer besteht aus einem starkwandigen, 25,5 cm langen, mit Glasstopfen versehenen Reagensglas und trägt eine dreifache Einteilung; die unterste Marke bezeichnet die Höhe, bis zu der Schwefelkohlenstoff aufgefüllt wird. Der zweite Teilstrich, mit J bezeichnet, faßt 2 ccm und ist zur Aufnahme der Jodlösung bestimmt. Darüber beginnt die Skala der Harnsäurewerte pro mille. Hat man den Schwefelkohlenstoff, etwa 18—20 Tropfen, so eingefüllt, daß der untere Meniscus des Schwefelkohlenstoffringes auf dem S-Strich liegt, so füllt man eine Jodlösung bis zur Marke J ein, welche aus 1,5 g Jod, 1,5 g

1) Wiener Med. Blätter 1902, 405. 2) Dies. Ber. 1901, 435.
3) Berl. klin. Wchschr. 1902, 26.

Kaliumjodid, 15 g absolutem Alkohol und 185 g Wasser besteht, sodaß der Rauminhalt S bis J gleich 0,015 g reines Jod enthält. Man läßt nun den zu untersuchenden Harn anfangs vorsichtig zufließen. Wenn bei weiterem Eingießen desselben das Jodbraun entschieden aufhellt und der Harnfärbung näher kommt, schüttelt man wiederholt energisch durch. Man setzt nun tropfenweise Harn zu; wenn der Indikator milchweiß wird, ist die Reaktion beendet. Nach vollzogener Titrierung liest man, nachdem sich der Schaum gesenkt hat, an dem oberen Niveau des Standes der Gesamtflüssigkeit den Harnsäurewert an der Skala ab. Bei Harnen, welche Eiweiß enthalten, entfernt man letzteres.

*Die Methode zur Harnsäurebestimmung von Jolles* ist nach den Untersuchungen von Makowka[1]) als eine sehr gute zu bezeichnen, da sie zuverlässige Resultate gibt bei verhältnismäßiger Einfachheit der Ausführung. Die gewichtsanalytische Methode von Ludwig-Salkowski gibt zwar auch zuverlässige Resultate, stellt aber große Anforderungen an Zeit und persönliche Geschicklichkeit, während die titrimetrische Methode von Hopkins und Folin Anlaß zu Fehlern gibt, da der Endpunkt der Reaktion nur ein konventionell festgesetzter ist und nur bei größerer Übung richtig zu treffen ist. Außerdem werden bei ihr auch andere oxydable Stoffe, wie Harnfarbstoffe, welche von der Harnsäure nicht vollständig getrennt werden können, als Harnsäure mit bestimmt. Ebenso wird nach Wörner bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auch der Stickstoff mit bestimmt und als Harnsäure mit gerechnet, der aus schleimigen und eiweißhaltigen Beimengungen der abgeschiedenen Harnsäure stammt. Jolles basiert seine Methode darauf, daß die Harnsäure unter bestimmten Bedingungen quantitativ in Harnstoff übergeführt werden kann, dessen Stickstoff in alkalischer Lösung durch unterbromigsaures Natrium freigemacht und gemessen werden kann. Die Harnsäure wird aus dem Harne durch Ammoniumacetat und konzentriertes Ammoniak gefällt. Die ausgeführten Bestimmungen haben sowohl bei reiner Harnsäure, wie bei Harnen im Mittel 2,1 % höhere Werte ergeben, als die gewichtsanalytische Methode von Ludwig-Salkowski. Da diese aber bei reiner Harnsäure ungefähr 2 % zu wenig angibt, so dürften die Resultate der Jolle'schen Methode sehr exakte sein.

*Zur Bestimmung von Harnsäure im Harne* benutzen Rudisch und Boroschek[2]) eine gesättigte wässerige Lösung von Natriumsulfit, in der auf 100 ccm ungefähr 1 g Silberchlorid aufgelöst ist. Durch Zusatz der Lösung zu einer mit Natriumkarbonat stark alkalisch gemachten Lösung von Harnsäure wird diese vollständig als fast weißer, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in kurzer Zeit absetzt und leicht abfiltriert werden kann. Er ist in kaltem Wasser beträchtlich löslich, aber in verdünnten Natriumkarbonatlösungen praktisch unlöslich. 1 Atom Silber entspricht 1 Moleküle

1) Chem.-Ztg. 1901, 1159.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 562; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 215.

Harnsäure. Der Niederschlag hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $AgC_5H_3N_4O_3$. Beim Zusatze der Sulfit-Silberlösung zu Harn, der mit Natriumkarbonat stark alkalisch gemacht worden ist, entsteht ein gelblichweißer Niederschlag, der sich auch leicht absetzt und abfiltrieren und mit Natriumkarbonatlösung auswaschen läßt.

*Die quantitative Bestimmung von Harnsäure und harnsauren Salzen* läßt sich nach J. F. Tocher[1]) auf die Tatsache gründen, daß Harnsäure durch Chromsäure quantitativ in Harnstoff und Kohlensäure verwandelt wird, welch letztere dann in bekannter Weise durch Hypobromit bestimmt werden kann. Permanganat eignet sich zur Umsetzung der Harnsäure nicht, da letztere durch dasselbe zu Alloxan umgewandelt wird, welches seinerseits wieder durch weiteres Permanganat angegriffen wird. Die Einwirkung der Chromsäure dagegen geht glatt nach folgender Gleichung vor sich: $C_5H_4N_4O_3 + 2CrO_3 + H_2O = 2CON_2H_4 + Cr_2O_3 + 3CO_2$. Man scheidet zunächst mit Hilfe von Ammoniumchlorid die Urate aus dem Harn aus. 50 ccm des letzteren werden mit Chlorammonium gesättigt. Der entstandene Niederschlag wird mit Chlorammoniumlösung gut ausgewaschen, dann in einer schwachen Natronlauge gelöst und die Lösung erwärmt, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Darauf fügt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu, ferner etwa 2 g Chromsäure und kocht 2 Minuten lang. Nach dem Erkalten wird alkalisch gemacht, auf 50 ccm aufgefüllt und in 2,5 ccm der so erhaltenen Flüssigkeit (= 2,5 ccm Harn) der Stickstoff bestimmt.

Die von Tocher angegebene Methode zur *Bestimmung der Harnsäure* gibt nach M. Bernard[2]) viel zu niedrige Zahlen, weil durch die Oxydation nicht eine vollständige Umwandlung in Harnstoff stattfindet, sondern sich auch die beständige Parabansäure bildet.

*Wirkung der Jodsäure auf die Harnsäure und Bestimmung dieser Säure;* von H. Bouillet[3]). Läßt man Jodsäure im Überschuß auf Harnsäure in Gegenwart von Wasser einwirken, so beobachtet man die Entwickelung von Kohlensäure und die Abscheidung von freiem Jod. In der Siedehitze ist die Reaktion eine vollständige. Zunächst entsteht Harnstoff und Alloxan, welch letzteres weiter in $CO_2$, $NH_3$ und Mesoxalsäureimid zerfällt. Der Gesamtverlauf der Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $5C_5H_4N_4O_3 + J_2O_5 + 10H_2O = 5CO{<}^{CO}_{CO}{>}NH + 5CON_2H_4 + 5CO_2 + 5NH_3 + J_2$. Die Menge der vorhanden gewesenen Harnsäure läßt sich nach dieser Gleichung entweder durch Bestimmung des freigemachten Jods (Methode von Causse), oder der entwickelten Kohlensäure oder der unzersetzt gebliebenen

1) Chem. and Drugg. 1902, No. 1177; d. Pharm. Ztg. 1902, 719.
2) Pharm. Ztg. 1902, 826.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 25, 251—55.

Jodsäure ermitteln. Der letztere Weg ist vom Verf. benutzt worden. Die Methode, welche nur eine Jodsäurelösung von bekanntem Gehalt und eine $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung erfordert, wird in folgender Weise ausgeführt. Man fällt 100 ccm Harn, der zuvor durch Natronlauge neutralisiert ist, mit $BaCl_2$, säuert darauf mit 5 ccm einer 1 $^0/_0$igen Essigsäure an, filtriert nach 15—20 Minuten den aus Baryumurat, -phosphat und -sulfat bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale so, daß das Gesamtvolum etwa 100—150 ccm beträgt, fügt 10 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure hinzu, um die Harnsäure in Freiheit zu setzen und erhitzt die Masse zum Sieden. Nunmehr setzt man 10 ccm der Jodsäurelösung von bekanntem Titer hinzu und setzt das Kochen solange fort, bis alles Jod aus der Flüssigkeit ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten gibt man zunächst 10 ccm 10 $^0/_0$iger Salzsäure, darauf 30 ccm 10 $^0/_0$iger Jodkaliumlösung hinzu und titriert das freigemachte Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat zurück. Ist V das der zugesetzten Jodsäurelösung entsprechende, v das zur Titrierung des ausgeschiedenen Jods verbrauchte Volum Thiosulfatlösung, so erhält man durch Multiplikation der Differenz (V—v) mit 0,007 die vorhanden gewesene Harnsäuremenge. Diese Methode ist rascher ausführbar, als diejenige von Causse, ohne ihr an Genauigkeit nachzustehen, und soll richtigere Resultate, als das Salkowskische Verfahren liefern.

*Über die Bestimmung des Harnstoffes im Harn;* von Ch. Sallerin[1]). Verf. bezeichnet das Braunsteinsche Verfahren[2]), eine Modifikation der Methode von Mörner und Sjöqvist, auf Grund einer experimentellen Nachprüfung als das beste, wenn das Erhitzen des Harnstoffes mit Phosphorsäure auf 7 Stunden verlängert und die Temperatur dabei auf 150—155° erhöht wird. Bei der ursprünglichen Vorschrift, 5stündiges Erhitzen auf 140—145°, können bis zu 0,34 g Harnstoff pro Liter 23—29 $^0/_{00}$igen Harns unzersetzt bleiben. Größere Fehlerquellen enthält das eingangs erwähnte Verfahren nicht.

*Über die Bestimmung des Harnstoffs im Blute und Harne durch Einwirkung von Salzsäure;* von N. Meissel[3]). Der Verf. kommt nach einer Reihe von Versuchen zu folgenden Schlüssen: Harnstoff zerlegt sich vollständig durch Erwärmen mit 5 $^0/_0$ Salzsäure im Verlauf von 2 Stunden bei 180°. Die Amidosäuren spalten dabei keinen Stickstoff ab, nur Kreatin gibt 9,35 $^0/_0$ seines Stickstoffes ab. Wird Harnstoff bei 135—140° im Verlaufe von 3 Stunden mit Salzsäure behandelt, so zerlegt er sich ganz, wobei Kreatin nur 0,5 $^0/_0$ seines Stickstoffs abspaltet. Die Versuche wurden im Einschmelzrohre mit Hunde-, Büffel- und Kaninchenharn sowie -Blut ausgeführt.

*Hippursäure-Bestimmung im Harn.* G. Rem-Picci[4]) gibt

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 620—25. 2) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 381. 3) Pharmazeut. Journal f. Russl. 1902. 4) Wien. Med. Presse 1901, 2238.

folgende zuverlässige Methode zur Bestimmung der Hippursäure im Harn an. Der Harn wird mit Chlorbaryum und Barythydrat ausgefällt, worauf das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Essigäther extrahiert wird. Die gegebenenfalls vorhandene Benzoësäure kann aus dem Ätherextrakt mit Petroleumäther gewonnen werden. Die Hippursäure selbst bestimmt man quantitativ direkt durch Feststellung des in ihr enthaltenen Stickstoffes.

*Über den Nachweis von Indikan im Harn;* von Bertault[1]). Der Nachweis von Indikan im Harn geschieht zumeist in der Weise, daß man den Harn mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt, einige Kubikzentimeter Chloroform und einige Tropfen Natriumhypochloritlösung hinzufügt: bei Gegenwart von Indikan färbt sich das Chloroform nach dem Umschütteln des Gemisches blau. Bei jodhaltigen Harnen nimmt das Chloroform eine Violettfärbung an, und diese kann zu Irrtümern führen hinsichtlich des Indikangehaltes des Harnes. In solchen Fällen empfiehlt der Verf., die saure Schicht von dem Chloroform zu trennen, das Chloroform mit Wasser zu waschen und einige Tropfen Kalilauge zuzusetzen: rührt die Färbung von Jod her, so wird das Chloroform auf Zusatz von Kalilauge farblos, bei Gegenwart von Indikan bleibt es rein blau gefärbt. Ein zu reichlicher Zusatz von Natriumhypochloritlösung ist zu vermeiden. Bei bromhaltigen Harnen treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei denen, welche Jod enthalten.

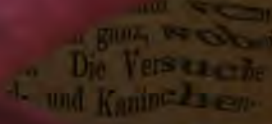
*Zur quantitativen Indikanbestimmung;* von H. Strauss[2]). Zur schnellen Ausführung von Indikanbestimmungen schlägt Strauss folgendes Verfahren vor. Man fällt 20 ccm Urin mit 5 ccm 20 %iger Bleizuckerlösung, fügt in ein mit Glasstöpsel und Ablaufhahn versehenes graduiertes Schüttelröhrchen 10 ccm des Filtrats, füllt mit Obermayerschem Reagens bis zur Marke 20 auf, gibt bis zur Marke 25 Chloroform hinzu, dreht abermals um und läßt dann 2—3 Minuten stehen. Nach nochmaligem Umdrehen läßt man das Chloroform ablaufen und wiederholt die Extraktion mit Chloroform in derselben Weise, bis der Chloroformauszug farblos ist. Bei indikanreichen Urinen muß man manchmal 4—5 mal und noch häufiger extrahieren. Von den in einem graduierten Zylinder gesammelten Chloroformextrakten nimmt man 2 ccm und verdünnt diese durch allmählichen Zusatz von Chloroform solange, bis die Farbe einer Testlösung erreicht ist, und zwar in der Art, daß man die Verdünnung in einem der Weite des Teströhrchens entsprechenden Reagensglase vornimmt und hinter die beiden Röhrchen ein weißes Papier hält. Die Testlösung enthält 1 mg Indigotin Kahlbaum auf 1000 ccm Chloroform. Beträgt die Gesamtmenge der Chloroformauszüge x ccm und die Menge des Chloroforms, welches sich am Schluß der Verdünnung in dem zum Vergleich mit dem Teströhrchen dienenden Reagensglase befindet, y ccm, so erhalten wir als Zahl für die zur Erreichung der Testfarbe notwendige

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, No. 6.
2) Dtsch. med. Wchschr. 1902, 299.

Jodsäure ermitteln. Der letztere Weg ist vom Verf. benutzt worden. Die Methode, welche nur eine Jodsäurelösung von bekanntem Gehalt und eine $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung erfordert, wird in folgender Weise ausgeführt. Man fällt 100 ccm Harn, der zuvor durch Natronlauge neutralisiert ist, mit $BaCl_2$, säuert darauf mit 5 ccm einer 1 %igen Essigsäure an, filtriert nach 15—20 Minuten den aus Baryumurat, -phosphat und -sulfat bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale so, daß das Gesamtvolum etwa 100—150 ccm beträgt, fügt 10 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure hinzu, um die Harnsäure in Freiheit zu setzen und erhitzt die Masse zum Sieden. Nunmehr setzt man 10 ccm der Jodsäurelösung von bekanntem Titer hinzu und setzt das Kochen solange fort, bis alles Jod aus der Flüssigkeit ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten gibt man zunächst 10 ccm 10 %iger Salzsäure, darauf 30 ccm 10 %iger Jodkaliumlösung hinzu und titriert das freigemachte Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat zurück. Ist V das der zugesetzten Jodsäurelösung entsprechende, v das zur Titrierung des ausgeschiedenen Jods verbrauchte Volum Thiosulfatlösung, so erhält man durch Multiplikation der Differenz (V—v) mit 0,007 die vorhanden gewesene Harnsäuremenge. Diese Methode ist rascher ausführbar, als diejenige von Causse, ohne ihr an Genauigkeit nachzustehen, und soll richtigere Resultate, als das Salkowskische Verfahren liefern.

*Über die Bestimmung des Harnstoffes im Harn;* von Ch. Sallerin[1]). Verf. bezeichnet das Braunsteinsche Verfahren[2]), eine Modifikation der Methode von Mörner und Sjöqvist, auf Grund einer experimentellen Nachprüfung als das beste, wenn das Erhitzen des Harnstoffes mit Phosphorsäure auf 7 Stunden verlängert und die Temperatur dabei auf 150—155° erhöht wird. Bei der ursprünglichen Vorschrift, 5stündiges Erhitzen auf 140—145°, können bis zu 0,34 g Harnstoff pro Liter 23—29 ‰igen Harns unzersetzt bleiben. Größere Fehlerquellen enthält das eingangs erwähnte Verfahren nicht.

*Über die Bestimmung des Harnstoffs im Blute und* [...] *durch Einwirkung von Salzsäure;* von N. Meissel[3]). [...] kommt nach einer Reihe von Versuchen zu folge[...] Harnstoff zerlegt sich vollständig durch Erw[...] säure im Verlauf von 2 Stunden be[...] spalten dabei keinen Stickstoff ab [...] Stickstoffes ab. Wird Harnst[...] 3 Stunden mit Salzsäure be[...] Kreatin nur 0,5 % [...] wurden im Einschmel[...] harn sowie -Blut [...]



[...] ganz, [...] Die Versuche [...] und Kaninchen-

*Hippursä*[...]

folgende zuverlässige Methode zur Bestimmung der Hippursäure im Harn an. Der Harn wird mit Chlorbaryum und Barythydrat ausgefällt, worauf das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Essigäther extrahiert wird. Die gegebenenfalls vorhandene Benzoësäure kann aus dem Ätherextrakt mit Petroleumäther gewonnen werden. Die Hippursäure selbst bestimmt man quantitativ direkt durch Feststellung des in ihr enthaltenen Stickstoffes.

*Über den Nachweis von Indikan im Harn;* von Bertault[1]). Der Nachweis von Indikan im Harn geschieht zumeist in der Weise, daß man den Harn mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt, einige Kubikzentimeter Chloroform und einige Tropfen Natriumhypochloritlösung hinzufügt: bei Gegenwart von Indikan färbt sich das Chloroform nach dem Umschütteln des Gemisches blau. Bei jodhaltigen Harnen nimmt das Chloroform eine Violettfärbung an, und diese kann zu Irrtümern führen hinsichtlich des Indikangehaltes des Harnes. In solchen Fällen empfiehlt der Verf., die saure Schicht von dem Chloroform zu trennen, das Chloroform mit Wasser zu waschen und einige Tropfen Kalilauge zuzusetzen: rührt die Färbung von Jod her, so wird das Chloroform auf Zusatz von Kalilauge farblos, bei Gegenwart von Indikan bleibt es rein blau gefärbt. Ein zu reichlicher Zusatz von Natriumhypochloritlösung ist zu vermeiden. Bei bromhaltigen Harnen treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei denen, welche Jod enthalten.

*Zur quantitativen Indikanbestimmung;* von H. Strauss[2]). Zur schnellen Ausführung von Indikanbestimmungen schlägt Strauss folgendes Verfahren vor. Man fällt 20 ccm Urin mit 5 ccm 20%iger Bleizuckerlösung, fügt in ein mit Glasstöpsel und Ablaufhahn versehenes graduiertes Schüttelröhrchen 10 ccm des Filtrats, füllt mit Obermayerschem Reagens bis zur Marke 20 auf, gibt bis zur Marke 25 Chloroform hinzu, dreht abermals um und läßt dann 2—3 Minuten stehen. Nach nochmaligem Umdrehen läßt man das Chloroform ablaufen und wiederholt die Extraktion mit Chloroform in derselben Weise [illegible] Chloroformauszug farblos ist. Bei indikanreichen Urinen [illegible] manchmal 4—5 mal und noch häufiger extrahier[illegible] in einem graduierten Zylinder gesammelten Chl[illegible] nimmt man 2 ccm [illegible] diese durch [illegible]satz von Chloroform [illegible] Farbe [illegible]icht ist, und zwar in der Art [illegible] die [illegible] der Weite des Teströhrchens [illegible] [illegible]mmt und hinter die [illegible] Die Testlösung enthält [illegible] ccm Chloroform. Beträgt [illegible] [illegible]züge x ccm und die Menge [illegible] [illegible]uß der Verdünnung in [illegible] [illegible]enden Reagens [illegible]

[illegible] ccm [illegible]wefel[illegible]ecksilber [illegible] Man nimmt [illegible]och größere Menge [illegible] Zu den 500 ccm Harn [illegible]äure und 5 g Kaliumchlorat

[illegible] 1902, 461.

Chloroformmenge für das in der benutzten Harnmenge enthaltene Indigoblau = x . 1/2 y. Bei der Berechnung des Indikangehalts ist zu beachten, daß der bei der Untersuchung gewonnene Chloroformwert sich nicht auf 10, sondern auf 8 ccm Urin bezieht, da ja zur Anstellung der Reaktion das Filtrat einer Mischung aus 20 ccm Urin und 5 ccm Bleizuckerlösung benutzt wird. Ferner ist darauf zu achten, daß die Indigotinlösung im Dunkelen aufzubewahren und häufig frisch zu bereiten ist.

*Gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn.* Eine quantitative Bestimmung des Nitritgehaltes nach P. Gerlinger [1]) beruht auf der von Gailhat angegebenen Methode, daß, wenn man zu einer überschüssigen neutralen Ammonsalzlösung eine ebenfalls neutrale Metallnitritlösung hinzusetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt, eine Stickstoffentwickelung stattfindet, entsprechend den Gleichungen: $NH_4Cl + MeNO_2 = MeCl + NH_4NO_2$. $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$. Aus dem Volum des entwickelten und in einem Azotometer aufgefangenen Stickstoffs läßt sich die Menge des Nitrits berechnen. Harnstoff beeinträchtigt die Reaktion nicht.

*Über Vorkommen und Bestimmung der Oxalsäure im Harne;* von W. Autenrieth und Hans Barth [2]). Die Oxalsäure ist nach den Beobachtungen der Verff. ein normaler und sehr wahrscheinlich auch ein konstanter Bestandteil des menschlichen Harns. Wenn von verschiedenen älteren Autoren nicht immer Oxalsäure im Harne gefunden wurde, so hängt dies, wenigstens zum Teil, mit der etwas mangelhaften Methode zusammen, die früher allgemein zur Bestimmung der Oxalsäure angewandt wurde. Die im menschlichen Harne vorkommende Oxalsäure wird, wenn überhaupt nicht ausschließlich, so doch bestimmt zum allergrößten Teile im Organismus selbst gebildet. Unter pathologischen Verhältnissen scheint bei Lungentuberkulose, Peritonitis tuberculosa und bei perniciöser Anämie die Oxalsäurebildung im Organismus gesteigert zu sein. Im Organismus des Kaninchens wird einverleibte Oxalsäure ganz oder nahezu vollständig verbrannt. Zur Bestimmung der Oxalsäure verfährt man auf folgende Weise. Man versetzt die Tagesmenge Harn mit Chlorcalciumlösung im Überschusse, dann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, schüttelt gut durch und läßt über Nacht stehen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gießt man durch das Doppelfilter einer nicht zu kleinen Nutsche, bringt schließlich den Niederschlag darauf und spült mit wenig kaltem Wasser nach. Den gut abgesaugten Niederschlag bringt man in ein Becherglas und löst ihn in möglichst wenig heißer Salzsäure; in den meisten Fällen genügen 30 ccm einer etwa 15%igen Salzsäure. Die erhaltene Lösung schüttelt man in einer geräumigen, mit Glasstopfen verschließbaren Flasche mit 4 bis 5 Portionen von je 150 bis 200 ccm Äther, der 3 % absoluten Alkohol enthält, tüchtig aus. Die vereinigten Äther-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 1250.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 325.

auszüge bringt man zunächst in einen trockenen Glaskolben und läßt sie etwa 1 Stunde lang ruhig stehen. Hierbei scheiden sich am Boden und an der Gefäßwand des Kolbens meist noch einige Tropfen wässeriger Flüssigkeit aus, von der man die Ätherlösung trennt, und diese noch durch ein trockenes Filter gießt. Zum Filtrate bringt man etwa 5 ccm Wasser, um beim Erhitzen die Bildung von Oxalsäurediäthylester zu verhindern, destilliert hierauf den Äther und den größten Teil des Alkohols ab, schüttelt, falls es nötig ist, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit wenig Blutkohle durch und filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade auf 3—5 ccm eingedampft, dann mit Calciumchloridlösung und hierauf mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Man läßt absetzen, säuert schließlich mit verdünnter Essigsäure schwach an, läßt über Nacht stehen, sammelt das Calciumoxalat und führt es durch Glühen in Calciumoxyd über.

*Die Bestimmung der β-Oxybuttersäure im Harne* geschieht nach Bergell[1]) in sehr vereinfachter Weise folgendermaßen: 100 bis 300 ccm Harn werden bei schwach alkalischer Reaktion (durch Zusatz von Natriumcarbonat) auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit Phosphorsäuresirup unter Kühlung, dann mit 20—30 g feingepulvertem, geglühtem Kupfersulfat und 20—25 g sehr feinkörnigem Sande verrieben, wodurch ein trockenes Pulver entsteht. Die so getrocknete Masse wird in einem Soxhletschen Extraktionsapparate mit durch Kupfersulfat entwässertem Äther erschöpft, was nach einer Stunde erreicht ist. Dann wird der Ätherrückstand mit 20 ccm Wasser aufgenommen, mit sehr wenig Tierkohle entfärbt und die Linksdrehung bestimmt. Die spezifische Drehung ist nach Magnus-Levy 24,12°. Auf diese Weise wurde Normalharnen zugesetzte β-Oxybuttersäure innerhalb der Fehlergrenze der Polarisationsmethode vollständig wiedergefunden, andererseits in Normalharnen eine in trockenem Äther lösliche, linksdrehende Substanz niemals gefunden. Ebenso wurde die zugefügte Säuremenge in einem Harne wiedergefunden, der nach Zusatz von 5 % Traubenzucker vergoren war.

*Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Harn* empfiehlt M. Bernard[2]) die gewichtsanalytische Methode mit Ammonmolybdat, wobei die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gelangt. Soll das titrimetrische Verfahren zur Anwendung kommen, so ist möglichst bei Siedetemperatur zu titrieren. Aber auch da fallen nach den Erfahrungen des Verf. die Resultate noch zu niedrig aus.

*Purgatin-Harn.* Nach der Einnahme von Purgatin (Anthrapurpurindiacetat) nimmt nach Bendix[3]) der Harn häufig eine rote Farbe an und kann leicht einen Blutgehalt vortäuschen, eine Eigenschaft, welche das Purgatin mit anderen Abführmitteln, z. B. Senna, teilt. Die Hellersche Probe fällt in solchem Harne positiv aus,

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 299. 2) Pharm. Ztg. 1902, 73.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 144.

da der Farbstoff von den ausfallenden Phosphaten mitgerissen wird. Die Gallenfarbstoffproben werden durch Purgatineinnahme nicht beeinflußt.

*Eine kolorimetrische Bestimmung von Quecksilber im Harn* hat F. Eschbaum[1]) im Anschluß an seine früheren Arbeiten über die Quecksilberbestimmung bekannt gegeben. Man bindet nach einem Amalgamationsverfahren das im Harn befindliche Quecksilber an Kupferdrahtnetz, trennt es von letzterem durch Erhitzen im Reagensglase und löst den an den Wandungen des Reagensglases haftenden Quecksilberbelag in Chlorwasser auf, dampft die Flüssigkeit auf 1 ccm ein, setzt einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzu und vergleicht nun die entstandene Trübung mit den Trübungen, die durch $SnCl_2$ in Kontrollösungen von bekanntem Quecksilbergehalt hervorgerufen werden.

*Über Stukowenkos Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harn;* von Bruno Bardach[2]). Verf. hat die von Malkes empfohlene Methode von Stukowenko zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, welche darauf beruht, daß Quecksilber mit Eiweiß beim Kochen als Albuminat ausgeschieden wird, aus dem das Quecksilber auf eine Kupferspirale in Amalgam übergeführt wird, welches mit Joddämpfen Quecksilberjodid liefert, nachgeprüft. Es stellte sich heraus, daß schon bei Anwesenheit von 2—3 mg Quecksilber im Harne Differenzen auftraten. Wie Verf. nachweist, können schon 0,0035 g Quecksilber in 500 ccm Urin mit 5 ccm Eiweiß nicht immer quantitativ ausgeschieden werden. Eine zweite Fehlerquelle der Methode besteht darin, daß die gefundene Quecksilbermenge wesentlich abhängig ist von der Länge der Kupferspirale. Verf. konnte nach 24stündigem Stehen einer 10 ccm langen Kupferdrahtnetzrolle in einer salzsauren Quecksilberalbuminatlösung, die 3 mg Quecksilber enthielt, in der abgegossenen Salzsäure noch Quecksilber nachweisen. Wohl könnte durch weitere Vergrößerung der Kupfermenge der Verlust auch dieser Quecksilberspuren vermieden werden, doch ist der Länge der Kupferdrahtnetzrolle durch die Art der nun folgenden Abscheidung als Jodid, eine enge Grenze gezogen. Das Sublimieren des Quecksilberjodids kann nämlich schon bei kurzen Rollen nur so erfolgen, daß man nach dem Erhitzen mit wenigen Körnchen Jod das Röhrchen auskühlen läßt, hierauf neuerdings Jod zufügt, abermals vom zugeschmolzenen Ende gegen das offene Ende hin erhitzt und diesen Vorgang so lange wiederholt, als noch Metall in Form des Quecksilberjodids sublimiert. In dem Maße als nun die Länge der Kupferrolle zunimmt, wächst auch die Schwierigkeit, durch Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasröhrchen alles Quecksilber als Jodid abzuscheiden, indem dann um so leichter durch Zurücksublimieren Quecksilber in der Rolle zurückbleibt, so daß es manchmal unmöglich ist, trotz oftmaligen Erhitzens alles Quecksilberjodid an einer Stelle zu sammeln. Da außerdem nun der schließlich resultierende Jod-

1) Pharm. Ztg. 1902, 260. 2) Zntrbl. f. inn. Med. 1902, No. 2.

quecksilberring nur durch Vereinigung der bei den einzelnen Erhitzungen sich bildenden Ringe entsteht, Beschaffenheit und Intensität des Ringes aber nicht unwesentlich von der Art des Erhitzens beeinflußt werden, erklärt es sich, daß die Resultate schon aus diesem Grunde nicht genau sein können.

*Eine klinische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn;* von Schuhmacher und W. Jung[1]). Die Verff. haben ihre im Jahre 1899 veröffentlichte Methode zur Quecksilberbestimmung im Harne verbessert und verfahren jetzt folgendermaßen: 1 l Harn wird in einem ungefähr 2 l fassenden Kaliglaskolben auf dem Dampfbade oder auf dem Drahtnetze unter Zusatz von 15 g Kaliumchlorat und 100 ccm konzentrierter Salzsäure sofort bis zum Kochen erhitzt, dann unter der Wasserleitung abgekühlt und, wenn die Temperatur von 40—50° C. erreicht ist, mit 50 bis 100 ccm klarer Zinnchlorürlösung (bereitet durch Auflösen von reinem Zinn in Salzsäure) versetzt. Man überzeugt sich von deren Überschuß durch Herausnahme einer kleinen Probe, die man zu etwas Sublimatlösung zusetzt, die dadurch reduziert werden muß. Nach 5 Minuten wird durch einen Trichter mit dichtem Asbestfilter abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und der Asbest mit dem aufsitzendem Quecksilber und der geringen Menge organischer Substanz in einem etwa $^1/_4$ l fassenden Kolben unter Nachspülen des Trichters mit etwas Kalilauge gebracht. Man läßt die Kalilauge einige Minuten lösend einwirken, setzt dann einige Körnchen Kaliumchlorat zu, säuert mit Salzsäure an und erwärmt auf dem Drahtnetze, bis Chlor weggeht. Dann wird an der Saugpumpe in einen starkwandigen Rundkolben abgesaugt und die noch warme, klare Lösung mit 10—20 ccm Zinnchlorür versetzt. Das ausgeschiedene Quecksilber wird durch ein mit Goldasbest (körniges Gold ist nicht unbedingt nötig) versehenes Kaliglasröhrchen abgesaugt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, je dreimal mit Alkohol und mit Äther nachgewaschen und im trockenen Luftstrome unter sehr schwachem Erwärmen gut getrocknet. Nach dem Wägen des Röhrchens wird wiederum im trockenen Luftstrome stark geglüht und dann wieder gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt die vorhandene Quecksilbermenge an. Die Methode liefert so auf 1—3 Decimilligramm genaue Zahlen. Es gelang auf diese Weise etwa 6 Quecksilberbestimmungen an einem Tage auszuführen. Für klinische Zwecke empfehlen die Verff. ein von ihnen ausgearbeitetes kolorimetrisches Verfahren. Im allgemeinen werden hierzu 500 ccm Harn in Arbeit genommen. Bekommt man später mit Schwefelwasserstoff keine oder fast keine Färbung, so ist kein Quecksilber oder weniger als 6,1 dmg im Liter Harn enthalten. Man nimmt dann 1 l Harn in Arbeit oder dampft eine noch größere Menge auf dem Wasserbade entsprechend ein. Zu den 500 ccm Harn setzt man 50 ccm konzentrierte Salzsäure und 5 g Kaliumchlorat

1) Zeitsch. f. anal. Chem. 1902, 461.

und erhitzt in einem Erlenmeyerkolben von etwa 1 l Inhalt, bis die Flüssigkeit kocht. Man läßt auf etwa 80° abkühlen und setzt ohne Verzug etwa 12 g chemisch reines Zincum raspatum hinzu. Sobald die erste stürmische Einwirkung vorüber ist, gibt man noch weitere 3 g Zincum raspatum hinzu. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln 2 Stunden stehen. Der sich reichlich entwickelnde Wasserstoff hält die Flüssigkeit so in Bewegung, daß alle Teile derselben mit dem am Boden liegenden Zink in Berührung kommen, das auf diese Weise alles Quecksilber aufnimmt. Nach 2 Stunden (wenn es nicht auf 2—4 dmg Hg ankommt, schon nach $^1/_2$—1 Stunde) gießt man die überstehende Flüssigkeit ab. Befinden sich noch Zinkteilchen an der Oberfläche, so schüttelt man vor dem Abgießen um, worauf sie zu Boden sinken. Man wäscht zweimal durch Dekantieren mit Leitungswasser aus, setzt etwas verdünnte Kalilauge hinzu, läßt damit einige Minuten stehen, verdünnt mit Wasser, gießt ab und wäscht noch zweimal mit Wasser nach. Das zurückbleibende Zinkamalgam übergießt man nun mit 50 ccm verdünnter Salzsäure, setzt etwas Kaliumchlorat hinzu, achtet darauf, daß die Reaktion nicht zu heftig wird, und überläßt nun den Kolben, unter den man eine ganz kleine Flamme stellen kann, unter einem gut ziehenden Abzuge sich selbst, bis alles gelöst ist. Von Zeit zu Zeit kann man etwas Kaliumchlorat hinzufügen, um sicher immer Chlor im Überschuß zu haben. Zum Schlusse erhitzt man stärker, setzt einige Siedesteinchen aus porösem Ton zu, kocht auf und überzeugt sich durch Zusatz von ein wenig Salzsäure, daß alles Kaliumchlorat zerstört ist. Man kühlt auf 70—80° ab, setzt etwa 5 ccm Alkohol zu, kocht auf, kühlt ab und füllt die entfärbte Lösung in ein 100 ccm-Kölbchen. Man setzt Wasser hinzu, füllt mit einigen Kubikzentimetern Schwefelwasserstoffwasser bis zur Marke auf, schüttelt um und erhält bei Anwesenheit von Quecksilber eine deutlich gelbe bis gelbbraune Färbung. Sehr geringe Färbungen werden am besten sichtbar, wenn man das Kölbchen auf ein Stück weißes Papier stellt. Zur quantitativen Bestimmung füllt man 10 ccm der Lösung in eine Kolorimeterröhre und vergleicht die Intensität der Färbung mit entsprechenden, frisch bereiteten Sublimatlösungen oder mit Farbstofflösungen, multipliziert bei Verwendung von 500 ccm Harn die gefundene Zahl mit 20 und hat so den Gesamtgehalt an Quecksilber in 1 l Harn. Man kann auf diese Weise etwa 3 dmg Quecksilber in 1 l Flüssigkeit nachweisen.

*Nachweis von Santonin im Harn;* von Ed. Crouzel[1]). Santoninhaltige Harne geben bekanntlich mit Ätzalkalien eine Rotfärbung. Der Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß die Reaktion viel deutlicher hervortritt, wenn man an Stelle der Ätzalkalien Calciumhydroxyd anwendet. Er empfiehlt das Calciumhydroxyd aus Calciumkarbid frisch zu bereiten. Der nach Darreichung von 0,1 g Santonin innerhalb 60 Stunden gelassene Harn gab in seiner

1) Répert. de Pharm. 1902, 149.

Gesamtmenge mit Calciumhydroxyd sofort eine karminrote Färbung, die eine halbe Stunde lang bestehen blieb. Der Verf. hält die Reaktion für sehr geeignet zur physiologischen Prüfung der Funktion der Nieren.

*Die hauptsächlichsten Reagentien auf Zucker;* von M. Duyk [1]). Verf. gibt eine Zusammenstellung aller zur Prüfung von Harn auf Zucker vorgeschlagenen Reaktionen.

Der *Wert der Nitropropioltabletten zum Nachweis von Zucker im Harn,* der von Gebhardt und anderen durchaus anerkannt wurde, ist von F. Falk [2]) in Zweifel gezogen worden. Nach v. Gebhardt hatte es sich gezeigt, daß die Reaktion durch andere normale oder pathologische Bestandteile des Harns nicht hervorgebracht wird, sondern nur dem Traubenzucker zukommt. Dagegen stellte Falk fest, daß auch zuckerfreie Harne die Nitropropiolreaktion geben, und er glaubt, daß hieran der Gehalt des Harns an Indoxyl oder Indoxylsäure die Schuld trage. Dafür spricht auch, daß nach Eindampfen des Harnes auf dem Wasserbade, wobei derselbe nach den Versuchen von Flückiger $^5/_6$ des Reduktionsvermögens verliert, die Reaktion ebenfalls noch positiv ausfällt; es werden nämlich die reduzierende Indoxyl- und Indoxylschwefelsäure hierbei nicht verändert.

*Zur Ermittelung des Traubenzuckers im Harne* nach der von Hoppe-Seyler vorgeschlagenen Reaktion mit o-Nitrophenylpropiolsäure in alkalischer Lösung gibt Ruini [3]) folgende Methode an. 0,3 g o-Nitrophenylpropiolsäure werden in 6%iger Natronlauge gelöst. Zu 5 ccm dieses Reagens werden einige Tropfen des zu prüfendeu Harnes gegeben und die Mischung im Reagensglase eine halbe Minute gekocht. Bei Anwesenheit von Zucker nimmt die Flüssigkeit durch Bildung von Indigotin eine grüne bis blaue Färbung an. Beim Schütteln der Lösung mit Chloroform geht die Farbe in dieses über.

*Die Reaktion auf Zuckerarten mit o-Nitrophenylpropiolsäure;* von C. Arnold und Max Behrens [4]).

*Über die Osazonprobe zum Nachweis des Zuckers im Harn;* von Fr. Eschbaum [5]). Verf. hat festgestellt, daß zum Gelingen der Osazonprobe erforderlich ist, die zugesetzte Essigsäure durch Natronlauge wieder bis zur schwach sauren Reaktion abzustumpfen. Die Ausführung der Reaktion geschieht in folgender Weise. 5 Tropfen Phenylhydrazin (Base), 20 Tropfen Eisessig, 50 Tropfen Harn werden genau 1 Minute gelinde gekocht, dann mit 25 Tropfen Natronlauge versetzt, noch einmal aufgekocht und ruhig stehen gelassen. Die Flüssigkeit muß noch sauer reagieren. Falls die Flüssigkeit alkalisch reagieren sollte, ist der Versuch mit weniger Natronlauge zu wiederholen oder die Flüssigkeit mit 2 Tropfen

---

1) Bull. de la soc. royal. de Pharm. de Bruxelles; Pharm. Post 1902, 436.
2) Münch. Med. Wschr. 1902, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1902, 277.
3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 60. 4) Pharm. Ztg. 1902, 459.
5) Apoth.-Ztg. 1902, 280.

Eisessig wieder anzusäuern. Zur Tropfendosierung ist eine Abtropffläche von 5 mm zu benutzen.

*Bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Traubenzucker* mit Fehlingscher Lösung wird der Niederschlag von Kupferoxydul so fein, daß er durch gewöhnliche Filter hindurchgeht. Dagegen hilft sich Reale [1]), indem er in einem mit Hahn versehenen Trichter das Filter mit Schwefelammoniumlösung bedeckt und daraus den Schwefel mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) fällt. Nach fünf Minuten langer Ruhe wird der Hahn geöffnet und die Flüssigkeit abgelassen. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser erhält man ein Filter, das sich gegen Kupferoxydul als undurchdringlich erweist.

Die *quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn* nach den Fehlingschen Methoden macht bekanntlich bei Gegenwart von nur sehr wenig Zucker Schwierigkeiten. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen empfiehlt v. L. H. [2]) folgenden einfachen Ausweg. Man mischt den zu untersuchenden Harn zu gleichen Teilen mit einer Lösung von 1—1,5 % Traubenzucker, von der man den Zuckergehalt genau bestimmt hat und bestimmt dann den Zuckergehalt der Mischung. Hat die Zuckerlösung z. B. einen Zuckergehalt von 1,42 % und die Mischung mit Harn zu gleichen Teilen einer solchen von 1,02 %, so ist der Zuckergehalt des Harns:

$$1{,}02 - \frac{1 . 42}{2} = 0{,}31 \text{ g}$$

(Zucker in 50 ccm Harn), also 0,62 %.

*Der Robertsche Faktor zur Bestimmung des Zuckers im Harn* aus der Differenz der spezifischen Gewichte des ursprünglichen und des vergorenen Harns wurde von P. Hasse [3]) nachgeprüft und zu 214 statt 230 gefunden. Man erfährt darnach den Gehalt an Zucker, wenn man die Differenz der spezifischen Gewichte (bei vergorenem Harn nach Austreibung der Kohlensäure) mit 214 multipliziert und die erhaltene Zahl durch das spezifische Gewicht des Harnes teilt. Die Bestimmung des spez. Gewichtes muß bis auf die vierte Dezimale genau ausgeführt werden und in beiden Fällen bei gleicher Temperatur. Das Austreiben der Kohlensäure geschieht durch Einblasen von Luft.

*Zur densimetrischen Zuckerbestimmung;* von Fr. Lohnstein [4]). Verf. kritisiert die von Hasse gemachten Angaben, indem er besonders darauf hinweist, daß der Einfluß der gelösten Kohlensäure im vergorenen Harn nur ein sehr geringer ist und deshalb vernachlässigt werden kann, so daß also das Austreiben der Kohlensäure nicht erforderlich ist. Den Mittelwert des Robertschen Faktors hat Verf. zu 221 berechnet.

*Zur quantitativen Bestimmung von Zucker mittels Phenylhydrazin* kann man sich nach Schatz [5]) zweier Wege bedienen.

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 60.
2) Pharm. Centralh. 1902, 205.
3) Apoth.-Ztg. 1902, 573.
4) Ebenda 1902, 664.
5) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 318.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glykose in der Wärme verbinden sich zwei Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Glykose, während durch den dabei freiwerdenden Wasserstoff eine dritte Molekel Phenylhydrazin in Ammoniak und Anilin zerfällt. Man kann also entweder das überschüssige Phenylhydrazin bestimmen, oder auch das gebildete Anilin und Ammoniak. Bei Zuckerbestimmungen im Harn kann der erstere Wag nicht gewählt werden, weil im Harn noch andere Körper enthalten sind, die mit Phenylhydrazin Verbindungen eingehen. Man muß also das Ammoniak und Anilin bestimmen. Da aber normaler Harn stets etwas Ammoniak enthält, so muß dieses gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden. Verf. verfährt so, daß der Harn mit Phenylhydrazin und Eisessig gekocht wurde, und dann die Basen unter Zusatz von gebrannter Magnesia unter vermindertem Drucke überdestilliert und titriert werden. 1 Mol. der Basen entspricht 180 G.-T. Glykose. Nach den Versuchen des Verf. ist die Methode brauchbar.

*Zur Bestimmung der Arabinose im Harn* haben Neuberg und Wohlgemuth [1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Abscheidung der Arabinose als Diphenylhydrazon beruht, die unter gewissen Verhältnissen fast quantitativ erfolgt. 100 ccm Harn, in denen 1 g Arabinose gelöst war, wurden mit 2 Tropfen 30%iger Essigsäure angesäuert, auf dem Wasserbade auf 40 ccm eingedampft und mit 40 ccm heißem, 96%igem Alkohol versetzt. Man läßt erkalten und zwei Stunden stehen, filtriert von den ausgeschiedenen Uraten und anorganischen Salzen ab und wäscht sorgfältig mit 40 ccm 50%igem Alkohol nach. Zu dem Filtrat werden 1,4 g reines Diphenylhydrazin gesetzt und in einem nicht zu kleinen Becherglase eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt unter Ersatz des zu verdampfenden Spiritus, um eine Entmischung der Flüssigkeit zu verhindern. Nach 24 Stunden filtriert man die ausgeschiedene Kristallmasse in einen Goochtiegel, indem man die Mutterlauge zum Nachspülen verwendet, und wäscht schließlich mit 30 ccm 30%igem Alkohol aus, der die Verbindung blendend weiß zurückläßt. Der Tiegel wird bei 80° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei das Hydrazon höchstens einen schwach violetten Schimmer annehmen darf. Von l-Arabinose wurden auf diese Weise 99,93%, von d-Arabinose 99,80% und von r-Arabinose 100,06% der angewandten Menge wiedergefunden. Nach dieser Methode lassen sich die Arabinosen allgemein im Gemisch mit beliebigen Kohlenhydraten bestimmen, besonders gelingt die sonst schwierige Trennung von Arabinose und Xylose, selbst wenn letztere im Übergewichte ist. Doch darf der Gehalt an Arabinose nicht geringer als etwa 1% sein; dünnere Lösungen müssen auf diesen Gehalt im Vakuum konzentriert werden.

*Qualitativer Nachweis von Pentosen im Harne unter Ausschluß von Glykuronsäure;* von K. von Alfthan [2]). Aus etwa

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 108.
2) Arch. f. exp. Path. und Pharmkol. 1902, 415.

500 ccm Harn werden die Benzoylester dargestellt. Die Ester werden gewaschen, getrocknet, in heißem 96%igem Alkohol gelöst und mit metallischem Natrium verseift. Wenn im Filtrate mit Phloroglucin und Salzsäure oder mit Orcin und Salzsäure die Pentosenreaktion positiv ausfällt, dann ist sie auf Pentosen unter Ausschluß der Glykuronsäuren zurückzuführen.

*Die Diagnose der Pentosurie (Pentose-Reagens);* von Manfred Bial [1]). Bei allen Fällen von chronischer Pentosurie handelt es sich um Individuen, deren Urine die üblichen Zuckerproben, Reduktion der Fehlingschen und Nylanderschen Lösung, konstant ergaben, ohne daß es sich um die Anwesenheit von Traubenzucker, also um Diabetes mellitus, handelt. Die Diagnose an solchen Urinen geschieht durch die Orcinreaktion nach Salkowski und Blumenthal, indem man die Urine mit rauchender Salzsäure und Orcin etwa 1/2 Minute kocht. Sie bilden dann einen grünen Farbstoff, der mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann und im Spektroskop einen charakteristischen Absorptionsstreifen zeigt. Diese Probe ist für die Zwecke des Laboratoriums ausreichend und nicht schwer ausführbar, eignet sich aber für den täglichen Gebrauch in der Praxis nicht. Verf. hat daher versucht, die Probe zu vereinfachen, vor allem aber auch das längere Kochen zu ersparen. Da das Kochen mit Salzsäure aus den Pentosen offenbar eine Substanz abspaltet, die mit Orcin den grünen Farbstoff gibt, so mußte die Spaltungskraft der Salzsäure verstärkt werden, wenn das lästige Kochen vermieden werden sollte. Verf. wählte dazu Sauerstoff überragende Salze, wie Eisenchlorid, Kupfersulfat und Quecksilberoxyd und hat für die Praxis eine passende Mischung zusammengestellt, das als Pentose-Reagens in den Handel kommt und aus etwa 1—1,5 g Orcin, 500 g rauchender Salzsäure und einem Zusatz von etwa 25—30 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung besteht. Von diesem Reagens werden etwa 4—5 ccm mit 2—3 ccm Harn in ein Reagensglas gebracht, dieses mit einem Wattebausch verschlossen und solange über eine Flamme gehalten, bis eben die ersten Blasen aufsteigen. Es fällt entweder sofort reichlich grüner Farbstoff in dicken Flocken aus, oder bei geringerem Pentosengehalt wird die Flüssigkeit 15—20 Sekunden beim Abkühlen schön grün. Die grüne Färbung bei Anstellung der Orcinprobe wird auch von der Glykuronsäure gegeben, die im Harn, an Phenol, Kampfer u. s. w., gebunden vorkommt. In diesem gebundenen Zustande gibt sie allerdings die Orcinprobe nicht, aber sie gibt sie dann, wenn man sie durch längeres Kochen von ihren Verbindungen befreit. Der Zusatz des Eisenchlorids erleichtert die Abspaltung der Glykuronsäure, sodaß es gelingt, bei etwa einminutigem Kochen sogar die im normalen Harne enthaltene Glykuronsäuremenge nachzuweisen. Zu dieser Reaktion muß man jedoch eine andere Zusammensetzung des Reagens wählen. Man nimmt etwa 2—3 ccm Urin, eine Messerspitze voll Orcin, 4—5 ccm

1) Dtsch. med. Wchschr. 1902, 253.

rauchende Salzsäure und 1—2 Tropfen 10%ige Eisenchloridlösung.

*Pentosen im Harn;* von Ernst Kraft[1]). Verf. empfiehlt die von Bial angegebene Modifikation des Salkowskyschen Reagens.

*Das spektroskopische Verhalten der Orcinreaktion* gibt nach Rosin und Laband[2]) die Möglichkeit, das Vorhandensein von Glykuronsäure oder Pentosen zu unterscheiden, da eine Orcinreaktion sowohl bei Gegenwart von Glykuronsäure als bei der von Pentosen eintritt. Aber Glykuronsäure liefert nur den für die Reaktion charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D, während mehrere Pentosen, darunter Harnpentose, daneben noch einen Streifen bei B, Arabinose bei A zeigen.

*Zum spektroskopischen Verhalten der Orcinreaktion* teilten Rosin und Laband[3]) später mit, daß die von ihnen angegebene Unterscheidung zwischen Pentosen und Glykuronsäure nach neuen Versuchen nicht möglich ist, da reine Glykuronsäure ebenfalls zwei Streifen gibt. Nach genauen Beobachtungen treten bei der Orcinreaktion allgemein sogar 4 Streifen auf. 1. Der bekannteste und konstanteste Streifen im Rot absorbiert außer einem Teile des Rot das Orange vollständig, läßt aber einen Teil des Gelb bestehen. 2. Bei reichlicher Menge starker Salzsäure und wenig Orcin tritt ein zweiter Streifen in der Mitte des Rot bei Linie B auf, der häufig zuerst allein sichtbar ist und dann verschwindet. 3. Bei Anwendung von viel Orcin und viel Salzsäure findet sich eine breite Absorption im Grün, nach Gelb scharf, nach Blau undeutlich begrenzt. 4. Nach etwa einer Stunde, wenn der Streifen bei B nicht mehr sichtbar ist, tritt ein sehr breites, scharf begrenztes Band im äußersten Rot zwischen A und $\alpha$ auf. Die Salzsäure ist für das Erscheinen und Bestehenbleiben der Streifen von Wichtigkeit, schon verschwundene können durch neuen Säurezusatz wieder sichtbar gemacht werden. Bei Harnen, die in natürlichem Zustande keine Orcinreaktion geben, kann sie bei Prüfung des durch Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltenen Niederschlags beobachtet werden.

*Die Zusammensetzung der Blasensteine.* In einer Mitteilung über Lithiasis in Bosnien-Herzegowina berichtet Jos. Preindlsberger[4]) über das Untersuchungsergebnis von 67 Blasensteinen. 28 bestanden aus Uraten und Phosphaten, 26 aus Uraten, 4 aus Phosphaten, 3 aus Uraten und Oxalaten, 2 aus Uraten, Oxalaten und Phosphaten, 1 aus harnsauerem Ammonium. Bei 60 Blasensteinen wurden demnach Urate nachgewiesen; wo Urate und Phosphate vorkamen, bildeten Urate den Kern.

*Einiges über chemische Blutuntersuchung;* von A. Jolles[5]).

*Blutuntersuchungen vermittels des Pulfrichschen Refraktometers.* Vermittels des Pulfrichschen Refraktometers, und zwar durch Be-

1) Pharm. Ztg. 1902, 522. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 61.
3) Ebenda 1902, Rep. 100. 4) Wien. klin. Rundsch. 1902, 793.
5) Vortrag, Naturforschervers. Karlsbad 1902; d. Apoth.-Ztg. 1902, 670.

stimmung des Brechungsindex des Blutserums, kann man nach Angabe von Strubell[1]) in einfacher Weise den Eiweißgehalt des Blutes bestimmen. Es genügt ein einziger Tropfen Serum, welchen man zwischen beide Prismen bringt. Von der abgelesenen Zahl zieht man achtzehn Scalenteile ab, dividiert durch den Faktor 4,2 und weiß nun, wieviel Eiweiß das Serum enthält. Diese Zahlen sind vom Verfasser durch praktische, vergleichende Versuche festgestellt worden. Für Harn ist diese Methode wegen seines wechselnden Salzgehaltes nicht zu gebrauchen.

*Über die Bestimmung der Alkalinität des Blutes* von Auguste Lumière, Louis Lumière und Henri Barbier[2]). Die bis jetzt ausgeführten Bestimmungen der Alkalinität des Blutes haben keineswegs übereinstimmende Resultate geliefert, was nach Ansicht der Verff. auf die Ungenauigkeit der von den betreffenden Autoren benutzten Methoden zurückzuführen ist. In den Fällen, wo das Blut direkt unter Zuhilfenahme eines Indikators durch eine Säure titriert wurde, war des Blutfarbstoffes wegen der Endpunkt der Titration nicht scharf zu erkennen. Wurde das Blut mit einem Überschuß von Säure versetzt und dieser Überschuß dann zurücktitriert, so wurde dadurch nicht allein die Alkalinität, sondern mehr oder weniger vollständig die totale Basicität des Blutes bestimmt. Unter der Basicität des Blutes ist das gesamte Säureabsorptionsvermögen des Blutes zu verstehen, wie es nicht allein durch die Alkalien, sondern auch durch die Albuminoïde und die nicht alkalischen Basen des Blutes, wie z. B. Harnstoff, bewirkt wird. Die Alkalinität des Blutes umfaßt demnach nur einen Bruchteil der Basicität. Ferner ist bereits von Karfunkel beobachtet worden, daß wechselnde Mengen von Blut mit konstanten Mengen von Säure behandelt, um so höhere Alkalinitätswerte geben, je weniger Blut verwendet worden war. Es hängt dies mit der unvollkommenen Salzbildung der Albuminoïde des Blutes zusammen. Verff. empfehlen nun, bei der Bestimmung der Alkalinität des Blutes die Acidimetrie durch die Jodometrie zu ersetzen und den Überschuß der Salzsäure gemäß der Gleichung: $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6J + 6KCl + 3H_2O$ zurückzutitrieren. Beim Titrieren einer 0,3%igen Kalilauge erhielten Verff. bei Verwendung von Lackmus Fehler bis zu 4%, bei Verwendung von Phenolphthaleïn oder Korallin solche bis zu 2%, bei Verwendung des jodometrischen Verfahrens aber nur Fehler bis zu 0,2%. Indem sie weiter auf aliquote Mengen Blut Säuremengen einwirken ließen, die den ersteren proportional waren, gelangten die Verff. zu konstanten und vergleichbaren Werten Dieselben repräsentieren die Alkalinität zusammen mit einem Teil der Gesamtbasicität; sie können zwar nicht als absolute Werte gelten, geben aber zuverlässige, direkt vergleichbare Resultate.

*Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmung der Eiweiß-*

---

1) Münch. Mediz. Wochenschr. 1902, 616.
2) Compt. rend. 133, 692—95.

*körper im Blute* schlägt A. Jolles [1]) vermittelst des Hämoprotometers, welcher nach dem Prinzip des Azotometers hergestellt ist, vor. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die Eiweißkörper des Blutes nach der Oxydation in schwachsaurer Lösung einen bestimmten, sehr beträchtlichen Prozentsatz ihres Stickstoffes bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron in Gasform entweichen lassen. Am besten ist die quantitative Bestimmung des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffes geeignet. In normalen Fällen gehen der Sauerstoffverbrauch und der Eiweißgehalt parallel. Eine wesentliche Änderung deutet auf eine abnorme Beschaffenheit des Blutes hin. Zur Bestimmung selbst genügen 0,2 ccm Blut.

*Eine neue Methode des Nachweises von Jodalkalien im Blute;* von Karfunkel [2]). Die Methode beruht auf dem Verhalten der Jodhaeminkristalle, welche nach dem Einnehmen von Jodsalzen aus dem Blute erhalten werden können, im Polarisationsmikroskop. Die Jodhaeminkristalle zeigen dabei ein so charakteristisches Verhalten, daß sie von den gewöhnlichen Chlorhaeminkristallen oder den Bromhaeminkristallen leicht unterschieden werden können.

*Über die Gegenwart und Ablagerung des Jods in den Leukocyten des normalen Blutes* von Stassano und P. Bourcet [3]). In der vorliegenden Abhandlung erbringen die Verfasser auf experimentellem Wege den Nachweis, daß das Jod des Blutes ausschließlich in den Leukocyten enthalten ist.

*Über gewisse Farbenreaktionen der roten Blutkörperchen des Diabetikerblutes;* von J. le Goff [4]). Die roten Blutkörperchen des diabetischen Blutes besitzen eine besondere Affinität für die basischen Anilinfarben. Taucht man ein durch Hitze fixiertes Präparat von diabetischem Blut in eine Eosin-Methylenblaulösung, so färben sich die Blutkörperchen blau, während die roten Blutkörperchen des normalen Blutes unter den gleichen Bedingungen das Eosin wählen. Dieser Unterschied in der Färbung tritt nicht mehr auf, wenn das Hämoglobin vorher durch Waschen entfernt ist. Normales, in üblicher Weise fixiertes Hämoglobin wird, wie Verfasser vor einiger Zeit nachgewiesen hat, durch die saueren Anilinfarben gefärbt, während es nach einem vor der Fixierung erfolgten Zusatz einer angemessenen Menge von Glukose, Lävulose oder Xylose basischen Farbstoff fixiert. Die gleiche Wirkung rufen auch Aceton und Acetaldehyd hervor. Wie Verfasser neuerdings gefunden hat, läßt sich die erwähnte Reaktion des diabetischen Blutes auch mit normalem Blut erzielen, wenn diesem vor der Fixierung eine Lösung von Glukose, Aceton, Acetaldehyd, Lävulose oder Xylose in physiologischer Kochsalzlösung zugesetzt wird. Nach der Fixierung des Blutes sind diese Zusätze wirkungslos. Durch intravenöse Einspritzungen von Glukoselösung erzielte Verfasser bei Kaninchen eine vorübergehende Diabetes, während welcher

1) Wien. klin. Rundsch. 1902, 401.
2) Deutsch. med. Wchschr. 1902, 647.
3) Compt. rend. 132, 1587—89. 4) Ebenda 134, 1119—29.

die roten Blutkörperchen die Reaktion des diabetischen Blutes zeigten. Demnach scheinen im diabetischen Blute das Hämoglobin und die Glukose eine Art von Verbindung zu bilden, deren Natur Verfasser zur Zeit näher studiert.

*Über die Zucker des Blutes* von R. Lépine und Boulud[1]). Das untersuchte Blut war aus den oberhalb der Leber gelegenen Venen großer, ausschließlich durch Fleisch ernährter Hunde entnommen worden. An dem alkoholischen Extrakt des mit Natriumsulfat gekochten Blutes bestätigten die Verff. die Angabe von Hédon, wonach der durch Polarisation gefundene Zuckerwert des Blutes, als Glukose berechnet, von dem durch Titration mittelst Fehlingscher Lösung ermittelten abweicht und erweitern sie dahin, daß diese Differenz beim Venenblut eine größere ist, wie beim Arterienblut. Das Blut der oben näher bezeichneten Venen drehte sogar häufig die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, was beim arteriellen Blut ziemlich selten vorkommt. Diese Differenz ist zum größten Teil auf eine sich neben der Glukose im Blute findende linksdrehende, gepaarte Glukuronsäure und einen oder mehrere, der Lävulose analoge, linksdrehende Zucker zurückzuführen. Außer diesen Zuckern konnten häufig Pentosen, bisweilen ein rechtsdrehender, vergärbarer, aber nicht reduzierender, der Saccharose analoger Zucker und sehr selten Maltose im Blute nachgewiesen werden.

*Das Vorkommen von Fruchtzucker im menschlichen Organismus* konnten C. Neuberg und H. Strauss[2]) mit Hilfe eines Verfahrens nachweisen, welches auf der Fähigkeit des asymmetrischen Methylphenylhydrazins beruht, nur mit Fruktose, nicht aber mit Glykose, Mannose oder Chitosamin das charakteristische Fruktosemethylphenylosazon zu liefern. Die Verff. haben eine Anzahl von Ex- und Transsudaten, sowie Blutserum auf Lävulose untersucht. In fünf Fällen konnte Fruktose isoliert werden. Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich mit Sicherheit, daß sich sowohl im menschlichen Blutserum, als auch in anderen menschlichen Gewebsflüssigkeiten, wenn auch nicht stets, so doch in gewissen Fällen Lävulose einwandfrei nachweisen läßt, und zwar ist es gleichgültig, ob man vorher Lävulose dargereicht hat oder nicht.

*Der Nachweis und die Bestimmung der Milchsäure im Magensaft* läßt sich nach Ch. Vournasos[3]) mit Sicherheit darauf gründen, daß dieselbe in Anwesenheit von freiem Jod und Ätzalkali Jodoform bildet, welches mit Methylamin eine Isonitrilverbindung eingeht, deren penetranter Geruch auch die geringsten Mengen Milchsäure erkennen lässt: 5 ccm des zu untersuchenden Magensaftes werden filtriert und, wenn das Filtrat schleimig ist, mit dem gleichen Volumen destilliertem Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit wird dann mit einer kleinen Menge 10 %iger Kalilauge

1) Compt. rendus 133, 138—139.
2) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1902, 36, 227; d Pharm. Ztg. 1902, 964.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 172; d. Pharm. Ztg. 1902, 199.

bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, die Mischung einige Minuten gekocht und nach Entfernung von der Flamme mit 1—2 ccm eines Reagens versetzt, das folgende Bestandteile enthält: Jod 1,0, Kaliumjodid 0,5, Methylamin 5,0, destilliertes Wasser 50,0. Man löst das Kaliumjodid in den 50,0 Wasser auf, dann setzt man das vorher pulverisierte Jod hinzu und schüttelt, bis die Mischung ganz klar wird. Die Flüssigkeit wird dann filtriert, mit den 5,0 Methylamin vermischt und in einer blaugefärbten, mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt. Versetzt man nun 5 ccm des Magensaftes mit 1 ccm dieses Reagens und kocht die Mischung, so bildet sich nach einem kurzen Zeitraum das Isonitril, dessen Geruch Spuren der Milchsäure bis zu 0,005 % deutlich verrät. Die hierbei stattfindenden chemischen Reaktionen verlaufen im Sinne der folgenden Gleichungen: $2CH_3.CHOH.COOH + 5K_2O + 12J = 4HCOOK + 6KJ + 2CHJ_3 + 3H_2O$. — $CHJ_3 + 3KHO + CH_3NH_2 = 3JK + CH_3NC + 3H_2O$. Quantitativ gestaltet sich die Methode folgendermaßen: 30 ccm des Magensaftes werden auf ein Drittel ihres Volumens abgedampft, dann in einer Retorte mit 15 ccm einer wässrigen Kalilauge und 0,5 Jod vermischt und das beim Erhitzen des Gemisches Überdestillierende in einer mit Wasser gekühlten Vorlage kondensiert. Man destilliert zunächst bei niederer Temperatur, dann bei stärkerer, bis ungefähr auf 105° gesteigerter Hitze, bis $^7/_{10}$ des Volumens der Mischung übergegangen sind. Diese $^7/_{10}$ enthalten das gesamte von der Milchsäure und dem Jod gebildete und mit den Wasserdämpfen übergegangene Jodoform. Letzteres kann gewichts- und maßanalytisch bestimmt werden. In ersterem Falle wäscht man das Jodoform mit Wasser aus und trocknet bei 60° bis zur Gewichtskonstanz. Zuverlässiger ist die maßanalytische Bestimmung. Man verdünnt zu diesem Zwecke die von der oben genannten Destillation gesammelte Flüssigkeit mit 50 ccm Wasser, fügt 50 ccm 10%iger Kalilauge zu und rührt, bis die Mischung klar erscheint. In dieser wird dann das Jod mit Hilfe von $^1/_{10}$-Silberlösung durch eine der für die Jodide angewandten Fällungsmethoden bestimmt.

*Zum Nachweis der Milchsäure im Magensaft;* von Bönniger[1]. Verf. empfiehlt, die Eisenchloridreaktion zum Nachweis der Milchsäure in der Weise auszuführen, daß man 2 Tropfen einer 10%igen Eisenchloridlösung mit 5 ccm Wasser verdünnt und dann tropfenweise Magensaft hinzufügt. Tritt schon bei einem Tropfen Magensaft die Reaktion auf, so ist der Gehalt an Milchsäure sehr groß.

*Untersuchungen über die Größe der Eiweiß verdauenden Kraft des Mageninhaltes Gesunder wie Magen- und Darmkranker.* Von Rud. Schorlemmer[2]. Auf Grund seiner Untersuchungen hält Verf. folgende Punkte bei der Prüfung der Eiweiß verdauenden Kraft für beachtenswert und glaubt, daß man bei ihrer Berück-

1) Dtsch. med. Wchschr. 1902. 738.
2) Berl. klin. Wchschr. 1902, 1193.

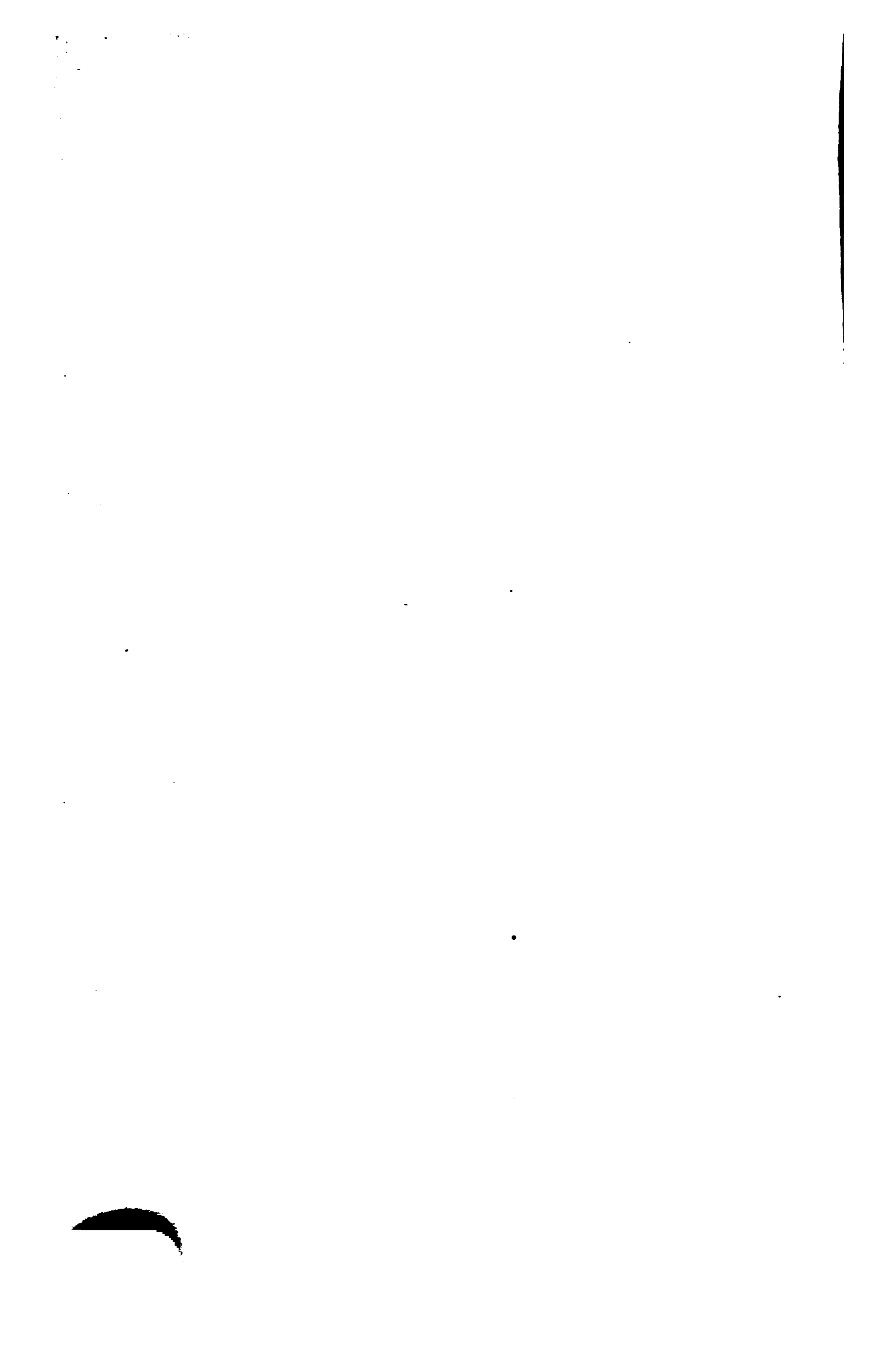
sichtigung an der Hand vergleichender Studien zu einem endgültigen Ergebnis der bei der Eiweißverdauung vorherrschenden Verhältnisse kommen wird. Bei vergleichenden Untersuchungen sind 1. stets gleiche Mengen Mageninhaltfiltrate mit gleichem Gehalt an freier Salzsäure innerhalb der physiologischen Grenzen zu benutzen, da neben dem Gehalt an Pepsin vor allem die Menge der freien Salzsäure in Betracht kommt. 2. ist Eiweiß derselben Art und in derselben Menge zu verwenden. 3. muß die Temperatur während des Verdauungsversuches der normalen Körpertemperatur entsprechen. 4. muß die Zeit der Einwirkung des Filtrates auf das Eiweiß stets gleich lang sein. 5. sind ev. noch Untersuchungen unter Schüttelbewegung vorzunehmen. Diesen billigen Anforderungen genügt bis jetzt nur das Verfahren Mett (Arch. f. Verdauungskrh., Bd. VI, S. 107). Dasselbe besteht darin, daß Kapillarröhren von 2—4 mm Durchmesser, die voll flüssigen Hühnereiweißes gesogen werden, bei +95° im Wasserbade 15—20 Minuten erhitzt werden. Nach gehöriger Abkühlung schneidet man 2—3 cm lange Stücke ab, legt dieselben in bestimmte Mengen Mageninhaltfiltrat und läßt sie bei 37,5—38° C. 24 Stunden im Thermostaten stehen. Nach dieser Zeit wird mit Hilfe einer Vorrichtung, die nach Verf. Angaben von Rohrbeck-Berlin angefertigt wird, abgelesen, wie viel Millimeter Eiweißsäule an beiden Seiten der Kapillare gelöst sind. Man drückt die Größe der Eiweiß verdauenden Kraft in Millimetern und deren Bruchteilen durch Addition der an jeder Seite gelösten Eiweißsäulchen aus. In zu vergleichenden Mageninhalten verhalten sich die Pepsinmengen wie die Quadrate der Verdauungsgeschwindigkeit, d. h. wie die Quadrate der Millimeter-Eiweißsäule, die in gleicher Zeit von den Magensäften gelöst wurden; es betragen also die relativen Pepsinmengen nicht 2 und 3 sondern 4 und 9, falls in den untersuchten beiden Flüssigkeiten 2 und 3 mm verdaut wurden. Für den Praktiker giebt Verf. folgende Verbindungen der Mettschen Probe an. Man schneide von einer mit geronnenem Eiweiß gefüllten Kapillare Stücke von je 1, 2 und 3 cm Länge ab und hebe sie als Vorrat unter Chloroformwasserlösung in gut verschlossenem Glase auf. Bei Ansetzung eines Verdauungsversuches spüle man mehrere dieser Röhrchen gründlich mit destilliertem Wasser ab und lege sie in 5 oder 10 ccm Mageninhaltfiltrat, wobei man auf den gleichen Gehalt an freier Salzsäure zu achten hat, um einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse bei verschiedenen Personen zu ermöglichen. Die Proben läßt man gut verschlossen im Thermostaten 24 Stunden stehen und sieht nach dieser Zeit zu wie viel von den einzelnen Röhrchen abverdaut ist. Man wird ein klares Übersichtsbild, sowie ein Urteil über die Größe der Eiweiß verdauenden Kraft haben, wenn man dabei berücksichtigt, daß nach Verf. Untersuchungsergebnissen das Mageninhaltfiltrat eines magengesunden Menschen, 1 Stunde nach Ewald-Boasschem Probefrühstück gewonnen, bei einem Gehalte von freier HCl = 30 in 24 Stunden die 1 cm langen Kapillaren ausverdaut.

*Die qualitative chemische Untersuchung der Fäces* läßt sich nach Oefele [1]) in folgender Weise ausführen: Man schneidet sich Stücke Filtrierpapier von 4 cm Breite und 6 cm Länge und faltet dieselben nach Art von Briefbogen zusammen. Bei der Vornahme einer größeren Reihe von Untersuchungen können diese Doppelblättchen am Rand der Außenseite mit Zahlen oder mit Namen kenntlich gemacht werden. Nun giebt man mit einem Glasstab ein bohnengroßes Stück der zu untersuchenden Fäces möglichst nahe an die Faltestelle in die Mitte des Papiers und drückt die Probe von beiden Seiten etwas breit. An den Stellen, an welchen die Fäcesprobe liegt, kann nun das Papier auf der Rückseite mit einem bis zwei Tropfen Reagensflüssigkeit befeuchtet werden, so daß das Filtrierpapier an der Fäcesprobe bis auf die Fäces durchfeuchtet erscheint und auch ein größerer nasser Umkreis um die Probe gebildet wird. Teils direkt über der Fäcesprobe, teils in deren Umkreis erfolgen dann die gewünschten Farbenreaktionen.

Eine Methode zur *quantitativen Bestimmung von Eiweiß in den Fäces* gründet Oefele [2]) auf der Löslichkeit von coaguliertem Eiweiß in heißen konzentrierten Lösungen von Thiosinamin. Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Eine abgewogene Menge der Fäces wird mit Sand, Thiosinamin und etwas Wasser zum Brei angerührt und auf dem Wasserbade digeriert. Dann wird die Masse auf dem Filter durch Aufguß siedenden Wassers erschöpft. Ein Vorzug dieser Methode ist auch die Entfernung des Geruchs der Fäces durch das Thiosinamin. Im Filtrat befinden sich nun die Eiweiße, das Thiosinamin und eine Anzahl Stoffe, welche in Alkohol löslich sind. Im Filtrat werden nun mit Pikrinsäure die Eiweiße gefällt, oder noch besser wird das Filtrat durch Abdampfen sehr weit eingeengt und wiederholt mit absolutem Alkohl vermengt und abfiltriert oder dekantiert. Der jedesmal zurückbleibende Niederschlag enthält in zunehmender Reinheit die gesuchten koagulierten verdaulichen, aber verschleuderten Eiweiße der Fäces.

---

1) Pharm. Centralh. 1902, 527. 2) Ebenda.



# VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

## A. Allgemeiner Teil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Tätigkeit öffentlicher Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

*Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona* für die Zeit vom 1. April bis 31. Dezember 1900 und für das Jahr 1901. Von Dr. A. Reinsch.

*Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt* im Jahre 1901. Von Kantonschemiker Dr. H. Kreis.

*Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin.* Von Prof. Dr. W. Windisch. 4. Band. 1901.

*Bericht des Kantons-Chemikers des Kantons Bern* für das Jahr 1901. Von Prof. Dr. F. Schaffer.

*Geschäftsbericht des städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zu Bochum* für den Zeitraum vom 1. April 1900 bis 31. März 1901. Vom Stadtchemiker W. Schulte.

*Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau* für die Zeit vom 1. April 1900 bis 31. März 1901. Von Prof, Dr. B. Fischer.

*Bericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E.* für das Rechnungsjahr 1900. Vom Direktor Prof. Dr. Kulisch.

*Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation von Connecticut* für das Jahr bis 31. Oktober 1901. Vom Direktor E. H. Jenkins.

*Bericht des chemischen Untersuchungsamtes in Dessau* für das Etatsjahr 1900/01. Von Prof. Dr. C. Heyer.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden* im Jahre 1900. Erstattet vom Direktor Dr. Adolf Beythien.

*Tätigkeit des städtischen Untersuchungsamtes Elberfeld* für die Zeit vom 1. April 1901 bis 31. März 1902 Von Dr. Heckmann.

*Jahresbericht der öffentlichen Untersuchungsanstalt der Stadt Freiburg i. B.* Von Dr. O. Korn.

*Bericht der Königl. Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh.* für das Etatsjahr 1900/01. Erstattet vom Direktor R. Goethe, Kgl. Landesökonomierat.

*Jahresbericht der milchwirtschaftlichen Zentralstelle für Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow* für das Geschäftsjahr 1901.

*Jahresbericht der öffentlichen chemischen Untersuchungsanstalt (chemisch-technisches und bakteriologisches Laboratorium)* von Dr. A. Ebeling in Hannover.

*Tätigkeit des chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes zu Heilbronn* im Jahre 1901.

*Bericht des analytischen Regierungs-Laboratoriums in Kapstadt* für das Jahr 1900. Vom Vorsteher Chas. F. Juritz.

*Bericht über die Tätigkeit der K. K. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg* im Jahre 1901. Vom Direktor Prof. Dr. L. Roesler.

*Jahresbericht der Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt der Stadt Konstanz* für das Jahr 1901. Vom Stadtchemiker A. Wingler.

*Bericht des hygienischen Kantonslaboratoriums in Lugano* über das Jahr 1901. Vom Direktor Dr. E. Vinassa.

*Jahresbericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Marburg* über das Etatsjahr 1900/01. Erstattet von deren Vorsteher Prof. Dr. Dietrich.

*Bericht über die Tätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg* während des Jahres 1901. Von dem Vorstande Inspektor H. Schlegel.

*Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes zu Osnabrück* für das Etatsjahr 1900/01. Erstattet vom Vorsteher Dr. W. Thörner.

*Bericht über die Kontrolle der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände in der Kreisstadt Plauen i. V.* in der Zeit vom 1. Jan. 1899 bis 31. Dezember 1900.

*Tätigkeit des öffentlichen chemischen Untersuchungsamtes für den Kreis Recklinghausen* im Jahre 1901. Von Dr. Baumann.

*Jahresbericht des städtischen chemischen Laboratoriums in Stuttgart* für das Jahr 1901. Von Dr. A. Bujard.

*Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums* für 1901. Vom Kantonschemiker A. Schmid.

*Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D.* für die Zeit vom 1. April 1900 bis 1. April 1902. Vom Vorstand Hofrat Dr. Wacker.

*Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes in Wreschen* während des Jahres 1900. Erstattet vom Direktor Dr. Tiemann.

*Bericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des allgemeinen österreichischen Apothekervereins* vom 1. Sept. 1900 bis 31. Aug. 1901. Erstattet vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld.

*Zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern und Flüssigkeiten* sollen nach einem Patente des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland [1]) die Stoffe mit einer höher als Wasser siedenden Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt, der Destillation unterworfen und das überdestillierende Wasser gemessen werden. Zunächst soll die Substanz etwa mit Schmieröl der Destillation solange unterworfen werden, bis der größte Teil des Wassers übergetrieben ist, dann eine niedrig siedende Flüssigkeit, etwa Terpentinöl, hinzugefügt und weiter destilliert werden, bis alles Wasser und einige ccm Terpentinöl übergegangen sind, die die letzten Wasserreste mitnehmen, besonders auch die an den Wänden des Kolbens und des Kühlers haftenden Tropfen. Eine Bestimmung dauert nur 15 Minuten.

*Die Veraschung sirupartiger Flüssigkeiten*, wie kondensierte Milch, Melasse, Sirup etc. bietet nach R. E. Leach [2]) keine Schwierigkeiten, wenn man die Proben mit 33 ccm konzentrierter

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 532. 2) Rev. intern. falsif. 1902, 30.

Schwefelsäure in einer Porzellanschale mischt und 15 Minuten lang einem Strome von 1—4 Ampère aussetzt.

*Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) und vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandteilen unter Benutzung dieser Säuregemisch-Veraschung;* von Albert Neumann[1]).

*Verfahren und Apparat zur exacten Veraschung;* von H. Wislicenus[2]).

Die angeblichen *Kaliverluste bei der Veraschung* sind nach Woy[3]) weniger auf eine wirkliche Verflüchtigung des Kaliums, als vielmehr auf die Methode der Feststellung dieser Verluste (Bestimmung der Alkalität der Asche) zurückzuführen. Veraschungsversuche mit dem von Wislicenus angegebenen Apparat ergaben, daß eine Verdampfung des Kaliums nicht stattfindet, und daß die Abnahme der Alkalität der Asche durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases, durch Bildung von Kaliumsulfat veranlaßt wird. Die Vorschrift, den Abdampfrückstand bei niedriger Temperatur zu verkohlen, die Kohle auszulaugen etc. ist trotzdem berechtigt, da hierbei der in Betracht kommende Anteil der Asche ($K_2CO_3$) der Einwirkung der Flammengase möglichst entzogen wird.

*Das Filtrierpapier als Fehlerquelle bei der chemischen Analyse* von M. Mansier[4]).

*Gewichtsveränderungen des Asbestes beim Glühen* wies H. Thiele[5]) nach. Die Annahme, daß ein mit Asbest beschickter Goochtiegel werde, nachdem er beim Glühen über der vollen Bunsenflamme konstantes Gewicht erlangt hat, auch bei stärkerem Glühen sein Gewicht nicht ändern, trifft nicht zu. 2 Asbestsorten verloren bei stärkerem Glühen erheblich an Gewicht.

Bei der *Bestimmung des Chlors in organischen Substanzen* wie z. B. in Stoffen, welche durch Seewasser beschädigt sind, hat Herbert E. Davies[6]) festgestellt, daß bei schwachem Glühen bis zur Verkohlung kein Verlust an Chlor eintritt, daß aber nach vollständiger Veraschung ein großer Teil des Chlors verloren geht. Durch einen Zusatz von Soda kann ein Chlorverlust auch bei vollständiger Veraschung verhindert werden, selbst wenn das Chlor in Form von Magnesiumchlorid vorliegt.

*Vergleichende Stickstoffbestimmungen* nach der Methode des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche und der Gunning-Atterbergschen Modifikation beschloß die 17. Hauptversammlung des Verbandes auszuführen. 1. Verbandsmethode: Zur Aufschließung der zu untersuchenden Substanz ist

1) Ztschr. physiol. Chem. 1902, 115—142; d. Ztsch. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1903, 892. 2) Zeitschr. analyt. Chem. 1901, 441—49; d. Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 725. 3) Ztschr. öffentl. Chemie 1902, 389—397; d. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 893. 4) Journ. Pharm. Chim. 1902, 60—64 u. 116—120; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 899. 5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 388. 6) Journ. Chem. Soc. Ind. 1901, 98; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 18.

eine konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, die im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält, und ferner ist dem Aufschließungsgemische bei jeder Bestimmung 1 Tropfen (etwa 1 g) Quecksilber zuzusetzen: die Aufschließdauer soll 3 Stunden betragen. 2. Gunning-Atterbergsche Modifikation: 1—2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstofffreier Schwefelsäure unter Zusatz von etwas (ca. 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18 g Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch weitere 15 Minuten fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, die nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich anfangs zugegeben werden. — An der Prüfung haben sich 7 Versuchsstationen beteiligt. Aus den mitgeteilten Analysenzahlen geht nach O. Kellner[1]) hervor, daß die Gunningsche Modifikation um ein Geringes höhere Ergebnisse als die Verbandsmethode liefert, daß dieselbe ebenso zuverlässig wie die vom Verbande bisher befolgte Methode der Stickstoffbestimmung ist.

Zur *Methodik der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl* empfiehlt C. Neuberg[2]) bei der Anwendung von Quecksilber als Katalysator an Stelle von Alkalisulfid Natriumthiosulfat zu verwenden, welches im Handel völlig stickstofffrei geliefert wird. Das Thiosulfat wird am besten in gepulvertem Zustande (1 g für 0,4 g Quecksilberoxyd) zugleich mit der Lauge der abzudestillierenden Flüssigkeit zugesetzt. Die Ergebnisse der Bestimmungen stimmen mit denen überein, die man mit Alkalisulfid erhält.

Für die *Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl* empfiehlt E. Durand[3]) zur Aufschließung nicht Quecksilber, sondern Kupfersulfat oder Kupferoxyd. Zur Destillation verwendet Verf. einen kupfernen Kolben von 800 ccm Inhalt, wie s. Z. Kjeldahl in Kopenhagen ebenfalls verwendete.

Einige Versuche zur *Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl* von H. A. Lau[4]) ergaben, daß die Menge des gebildeten Ammoniaks nicht mehr zunimmt, sobald beim Aufschließen die Flüssigkeit einmal klar geworden ist und ist somit ein Erhitzen über diesen Punkt hinaus nach Verf. zwecklos.

*Über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln* machte K. Farnsteiner[5]) einige Mitteilungen, die sowohl für den Chemiker als auch für die hygienische Beurteilung der sogen. geschwefelten Nahrungsmittel Interesse bieten. Gelegentlich der Untersuchung von durch schweflige Säure konservierten Zitronensäften beobachtete Verf., daß bei der Bestimmung der schwefligen Säure einerseits durch direkte Titration mit Jodlösung und andererseits durch Destillation und Überführung in Schwefelsäure erheb-

1) Landw. Versuchsst. 1902, S. 297; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 265.
2) Beitr. z. chem. Physiol. u Pathol. 1902, 2, 214—215; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u Genußm. 1903, 272.
3) Ann. chim. analyt. 1902, 17—18.
4) Journ. Soc. Chem. Industry 1902, 847—848.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1124.

liche Unterschiede auftraten, und zwar ergab die direkte Titration um 25—50 % niedrigere Werte als die Bestimmung nach dem Destillationsverfahren. Wurde jedoch die Titration nach vorheriger Behandlung mit überschüssigem Alkali und Wiederansäuern ausgeführt, so ergaben sich nach beiden Verfahren übereinstimmende Werte. Dieselbe Erscheinung fand Verf. bei wässrigen Auszügen aus geschwefelten und getrockneten amerikanischen Früchten, nur daß hier der durch direkte Titration zu bestimmende Gehalt an schwefliger Säure gegenüber der Gesamtmenge meist verhältnismäßig gering war. Vermutlich spielt hier das Alter der Früchte eine Rolle. Auch nach dem Verarbeiten der Früchte zu Kompott fand sich in den Auszügen die schweflige Säure in beiden Formen vor. Nach diesen Beobachtungen liegt wohl ohne Zweifel eine Bindung der schwefligen Säure an organische Bestandteile (wahrscheinlich den Zucker) der genannten Nahrungsmittel vor, und zwar verhält sich die Verbindung ganz ähnlich der in Wein nachgewiesenen aldehydschwefligen Säure.

Die *Bestimmung des Schwefels in den Proteïnkörpern;* von Thomas Osborne[1]).

Die *Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Pflanzenstoffen;* von C. P. Beistle[2]).

Die *Bestimmung von Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen;* von H. C. Shermann[3]).

Die *Bestimmung von Schwefel in Pflanzen;* von G. S. Fraps[4]).

Zur *Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen* verascht F. Rieger[5]) die Substanzen wie z. B. Milch, Fleisch u. s. w. mit Hilfe von Soda und Salpeter und bestimmt dann die Phosphorsäure in der mit Salpetersäure hergestellten Lösung der Schmelze nach der Molybdänmethode. Boes[6]) verascht die Substanz, indem er zunächst bis zum Nachlassen des Aufblähens auf der Asbestplatte erhitzt und dann über freier Flamme unter Verwendung des Luftsauerstoffs rasch verascht.

*Eine titrimetrisch-colorimetrische Methode zur Eisenbestimmung in Nahrungsmitteln,* welche auf der Erscheinung beruht, daß die Färbung von Berliner Blau nicht zu sehen ist, so lange noch Eisenrhodanat in der Lösung vorhanden ist, geben Seiler und Verda[7]) an. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $3[Fe(CN)_6K_4] + 2Fe_2(CNS)_6 = [Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12KSCN$, sodaß 1104 Kaliumferrocyanid 224 Eisen oder 4,02 von ersterem 1 Eisen entspricht. Zur Ausführung wird eine Lösung von 0,97 g Kaliumferrocyanid in 1 l Wasser verwendet, von der 5 ccm = 0,001 g Eisen entsprechen. Die zu untersuchende gelöste Substanz, in der das Eisen in Ferrichlorid umgewandelt worden ist, wird auf 100 ccm verdünnt,

---

1) Ztschr. analyt. Chem. 1902, 25—35; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 274. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 1093—1100; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 893. 3) Ebenda 1902, 1100—1109; 1903, 894. 4) Ebenda 1902, 346—348; 1903, 894. 5) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 34, 109. 6) Pharm. Ztg. 1902, 470. 7) Chem.-Ztg. 1902, 804.

10 ccm davon mit überschüssigem Ammoniumrhodanat versetzt und auf 50 ccm verdünnt. Davon werden nun 10 ccm in ein Becherglas gebracht, mit Wasser bis zur hellroten Färbung verdünnt und mit der Ferrocyankaliumlösung titriert, bis die braunrote Färbung in Grün umschlägt. Durch Multiplikation der Anzahl Kubikcentimeter verbrauchter Titrierlösung mit 10 erhält man die Menge des in der angewandten Substanzmenge vorhandenen Eisens in Milligrammen.

Die *Einwirkung milchsaurer Flüssigkeiten auf Kupfer* wird für gewöhnlich bedeutend überschätzt. Nach den Untersuchungen von Siegfeld[1]) ist die angreifende Wirkung saurer Molke auf Kupfer und Zinn wesentlich geringer, als die von reinen Milchsäurelösungen von ungefähr gleicher Acidität, da ein großer Teil der Milchsäure in der Milch nicht in freiem Zustande, sondern als saures Phosphat gebunden vorhanden ist. Kupfer wird durch milchsäurehaltige Flüssigkeiten überhaupt sehr wenig angegriffen, sodaß von einer Vergiftung der in kupfernen Gefäßen bereiteten Käse keine Rede sein kann. Kupferkessel können also unbedenklich für alle Molkereizwecke verwendet werden.

*Zur Extraktion der Salicylsäure aus Nahrungsmitteln* empfiehlt Taffe[2]) die Verwendung von Petroläther (D = 0,700) an Stelle von Äther, weil jener die durch Ansäuern aus dem etwa vorhandenen Kochsalze freigewordene Salzsäure nicht aufnimmt. Im Überschuß vorhandene freie Mineralsäuren vermindern aber die Intensität der Farbe des Ferrisalicylates, sodaß die Reaktion an Empfindlichkeit verliert.

*Normales Vorhandensein von Salicylsäure in vegetabilischen Nahrungsmitteln.* Salicylsäure ist als Glykosid (Salicin) in verschiedenen Pflanzen (Populus-, Salix-Arten, sowie Betula lenta) verbreitet; auch in den Veilchenblüten und der Senegawurzel ist bekanntlich Salicylsäure als Ester vorhanden. Die von Fereira da Silva und H. Mastbaum[3]) behauptete Gegenwart von Salicylsäure in Naturweinen konnte Desmoulière[4]) bestätigen; desgleichen fand er sie im Weinbeermus vor. Die Weine enthielten 0,0008—0,001 g im Liter, die Konfitüren, Gelées, Marmeladen von Erd- und Himbeeren ungefähr 0,001 g im Kilogramm.

Über die *Bestimmung der Pentosane;* von G. S. Fraps[5]).

*Bedeutung der Pentosane für den menschlichen Organismus.* Über die Ausnützung der Pentosane im menschlichen Körper, jener neuen Stoffgruppe, worunter Substanzen zu verstehen sind, welche Furfurol liefern (sogenannte „Furfuroïde") und deren Kenntnis und Bestimmungsweise den vorzüglichen Arbeiten von B. Tollens zu verdanken ist, haben J. König und Fr. Reinhardt[6]) an zwei Versuchspersonen interessante Versuche angestellt. Dieselben er-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 201.
2) Ebenda, 1902, 216.
3) Vgl. dies. Bericht 1901, 287 u. 592.
4) Bull. des sciènc. pharm. 1902, 204.
5) Americ. Chem. Journ. 1901, 501—508; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 309.
6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 110.

hielten neben genügend proteïn- und fettreicher Nahrung als pflanzliche Grundnahrung sechs verschiedene pflanzliche pentosanhaltige Nahrungsmittel, und zwar eingemachte grüne Büchsenerbsen, reife Erbsen, Rotkohl, eingemachte Salatbohnen, Soldatenbrot und Grahambrot, je einer Versuchsreihe entsprechend. Die Versuche ergaben, daß die Pentosane der Nahrungsmittel beim Menschen nicht nur in hohem Grade zur Ausnutzung, sondern auch zur Verwertung gelangen. Daß die ausgenutzten Pentosane im Körper verwertet sein mußten, folgte unter Anderem auch daraus, daß der Harn der Versuchspersonen nur geringe Mengen furfurolliefernde Substanzen enthielt.

Für *Pentosenbestimmungen* empfehlen R. Jäger und E. Unger [1]) zur Ausfällung des Furfurols die Barbitursäure als geeignetes Mittel, deren Kondensationsprodukt mit Furfurol die Zusammensetzung $C_4H_3O.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{CO-NH}>CO$ besitzt und ein hellgelbes amorphes, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver darstellt das auch in 12 %iger Salzsäure nur wenig löslich ist.

Über die *Bestimmung der Pentosen und Pentosane mittelst Salzsäure-Destillation und Fällung des Furfurols durch Phloroglucin;* von B. Tollens, E. Kröber und C. Rimbach [2]).

*Anwendung der Pentosanbestimmung auf verschiedene vegetabilische Stoffe und Materialien der Papierfabrikation;* von B. Tollens, E. Kröber und C. Rimbach [3]).

Über *Stärkebestimmungen;* von O. Lietz [4]).

Über ein neues Verfahren zur *Bestimmung der Cellulose;* von S. Zeisel und M. J. Strisar [5]).

Die Filtration bei der *Bestimmung der Rohfaser* führt man nach R. W. Thatcher [6]) am besten mit einem mit Platinkonus und Asbestwolle versehenen Trichter aus, der groß genug ist, um die ganze Menge der zu filtrierenden Flüssigkeit auf einmal zu fassen. Die Filtration geschieht mittelst Saugpumpe. Bei Gegenwart sehr feiner die Filtermasse leicht verstopfender Substanzen empfiehlt sich die Verwendung eines Heißwassertrichters.

Über die *fraktionierte Fällung und ihre Anwendung auf die Unterscheidung der Eiweißstoffe;* von Jean Effront [7]).

*Mandarin und Metanilgelb sind nicht giftig!* Unter den Farbstoffen, welche bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. Konditoreiwaren, vielfach benutzt werden, befinden sich auch 2 gelbe Farbstoffe, das Mandarin (Sulfanilsäure-azo-β-Naphthol) und

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1901, 4440—4443. 2) Ztschr. f. angew. Chemie 1902, 477—82; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 277. 3) Ebenda 1902, 508—510; 1903, 278. 4) Ber. d. D. pharm. Gesellschaft 1902, 153—166; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 276. 5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1902, 1252—55; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 279. 6) Journ. Amer. chem. Soc. 1902, 1210—1211; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 886. 7) Monit. scientif 1902, I, 241—254; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 273.

das Metanilgelb (Metanilsäure-azo-diphenylamin). Im Gegensatze zu Weyl, welcher beide Farbstoffe als giftig bezeichnet hatte, konnte Frentzel[1]) auf Grund von Tierversuchen, sowie an einer Versuchsperson feststellen, daß beide Farbstoffe in den Mengen, in welchen dieselben mit Nahrungs- und Genußmitteln in den menschlichen Körper gelangen, auf keinen Fall schädlich wirken können. G. W. Chlopin[2]) kommt auf Grund einer Reihe von Versuchen in Bezug auf das Metanilgelb zu demselben Resultate wie Frentzel, hält aber das Mandarin (Orange II) für nicht unbedenklich, da bereits kleinere Gaben für Menschen giftig zu sein scheinen.

Die *Prüfung der Nahrungsmittel auf Schimmel* soll nach den Vereinbarungen, Heft I, S. 20, in der Weise geschehen, daß man die zu prüfende Substanz unter Beobachtung der bekannten bakteriologischen Kautelen in ein mit Watte verschlossenes und 25 bis 30 ccm Wasser enthaltendes steriles Kölbchen in der Menge einträgt, daß sie gut durchfeuchtet erscheint. Das Kölbchen soll dann bei Bruttemperatur (30—40°) aufbewahrt und aus dem zeitigeren oder späteren Erscheinen einer Schimmel- oder Bakteriendecke etc. auf den Grad des Verdorbenseins der betr. Ware geschlossen werden. H. Thiele[3]) bemängelt diese Arbeitsweise schon allein deswegen, weil das Temperaturoptimum für den gemeinsten Schimmelpelz, das Penicillium glaucum, wesentlich unter Brutofentemperatur liegt.

*Zur Darstellung hochverdaulicher Futtermittel* soll nach einem Patente für Lehmann[4]) Stroh, Holz und Holzabfälle u. dergl. mit einer zur völligen Aufschließung ungenügenden Menge einer wässerigen Lösung, die Kali, Natron, Kalk, in beliebiger Kombination, oder freie schweflige Säure oder schwefligsaure Salze enthält, unter Druck erhitzt werden. Als Aufschlußmittel können auch die gebrauchten Kochlaugen der nach dem Natron- und Sulfatverfahren mit oder ohne Zusatz von Ätzkalk, oder der nach dem Sulfitverfahren arbeitenden Papierfabriken Verwendung finden. Die Gesamtmasse des auf diese Weise erhaltenen Produktes bildet das Futtermittel.

*Die vollständige Analyse der Futtermittel;* von C. A. Browne jr. und C. P. Beistle[5]).

*Zur Fettbestimmung in Futtermitteln*; von M. Jahn[6]). Um an Äther zu sparen und um die Extraktionsdauer abzukürzen, empfiehlt Verf. die Verwendung möglichst kleiner Soxhletapparate und an Stelle der Papierhülsen Weißblechhülsen, welche unten ein feines Drahtsieb bezitzen. Auf das Drahtsieb wird zunächst Filtrierpapier gelegt, dann Watte und darauf die zu extrahierende Substanz.

Bei der Fettbestimmung in *Futtermitteln* hat Beger[7]) gefunden, daß durch das gebräuchliche Verfahren der zwölfstündigen Extraktion mit Äther im Soxhletschen Apparat nicht die Gesamt-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 869. 2) Ebenda 1902, 241. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 374. 4) Chem.-Ztg. 1902, 342. 5) Journ. Americ. Soc. 1901, 229; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 310. 6) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 137; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 15. 7) Chem.-Ztg. 1902, 112.

menge des Rohfettes erhalten wird. Er hat deshalb Versuche angestellt über den Einfluß einer nochmaligen zwölfstündigen Extraktion: 1. ohne, 2. mit vorhergehendem Mischen und Pulvern, 3. mit vorhergehender Pepsinverdauung nach Dormeyer. Zu den Versuchen wurden die Substanzen in der Dreefsschen Mühle fein zerkleinert. Die Bestimmung des Verdauungsfettes wurde in der Weise vorgenommen, daß 3—5 g Substanz mit 1 g Pepsin Merck (das keine bestimmbare Mengen Ätherextrakt enthielt), 480 ccm Wasser und 20 ccm 25 %iger Salzsäure bei 37—40° C. 24 Stunden der Verdauung ausgesetzt, der Rückstand abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert wurde, während die Filtrate mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand dem übrigen Extrakte zugefügt wurde. Die in Folge des Klebergehaltes schlecht filtrierenden Stoffe wurden klar erhalten durch Filtration durch Porzellantrichter, deren Siebplatte mit Papier und gezupftem Asbeste beschickt war, unter Zuhilfenahme der Saugpumpe. Die erhaltenen Resultate sind folgende: 1. Die zweite zwölfstündige Extraktion ohne Pulvern ergab keine nennenswerte Steigerung der Ätherextraktmenge. 2. Bei Pulverisierung vor der nochmaligen Extraktion vermehrte sich die Menge des Ätherextraktes um 0,3—0,4 %. 3. Bei der Extraktion nach vorheriger Verdauung nach Dormeyer verhielten sich die einzelnen Substanzen sehr verschieden. Die gefundenen Werte für Palmkernkuchen, Weizenkleie, Wiesenheu, Dinkelstroh, Strohstoff, Tropon, Leinkuchen, Schafkot lagen innerhalb der Fehlergrenze (0,3 %). Bei Sesamkuchen, Rapskuchen, getrockneter Schlempe betrug die Erhöhung des Fettgehaltes 0,35—0,51 %, der ursprünglichen Substanz, bei Baumwollsaatmehl, Fleischmehl, Mohnkuchen, Malzkeimen und Biertrebern 0,7—1,14 %, aber bei Kleberpräparaten 4,78—5,74 %. Durch qualitative Reaktionen konnte nachgewiesen werden, daß es sich überall, namentlich beim Kleber, in der Hauptsache um wirkliches Fett handelte. Bei den vom Verf. ausgeführten Ausnutzungsversuchen mit Kleber erhielt er unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Fettanalyse negative Werte für den Verdauungscoëfficienten des Fettes, während die nach Dormeyer gefundenen Zahlen brauchbare Resultate lieferten.

*Entgiftung von Rizinusölkuchen;* von Oskar Nagel[1]). Die Rizinusölkuchen sind bekanntlich wegen ihres Gehaltes an giftigen Bestandteilen (Ricin oder Ricinin) zu Futterzwecken nicht verwendbar. Der Verf. hat ein Verfahren zur Entfernung dieser für das Vieh schädlichen Stoffe aufgefunden, darin bestehend, daß man die zerkleinerten Kuchen mit der 6—7fachen Menge 10 %iger Kochsalzlösung unter häufigem Umrühren 6—8 Stunden stehen läßt, dann mittelst Filterpressen abpreßt und so lange mit der Kochsalzlösung auswäscht, bis eine Probe beim Erhitzen im Reagensglase keine Abscheidung mehr zeigt. Man nimmt dann die Kuchen aus der Presse heraus, um sie zu trocknen. Die Kochsalzlösung wird durch Erhitzen bis zum Sieden von Ricin befreit und kann dann

1) Journ. Soc. Chem. Industry 1902, 30.

wieder verwendet werden. Merkwürdigerweise scheint das Ricin auf Hühner nicht giftig zu wirken. Es wurden Hühner acht Tage lang mit ausgepreßtem Rizinussamen gefüttert, ohne daß sich irgend welche Gesundheitsschädigungen bemerkbar machten.

## B. Spezieller Teil.

### Milch.

*Über Hygiene der Milch* von Weil[1]).

*Die Milchverhältnisse in Tonking;* von Dubois[2]).

*Wasserstoffsuperoxyd zur Konservierung von Nahrungsmitteln, besonders Milch,* empfiehlt Jablin-Gonnet[3]). Anzuwenden ist ein 12%iges Präparat, das durch Calciumkarbonat entsäuert wird. 1 ccm konserviert 1 Liter Milch 2 Tage, 2 ccm 4 Tage, 3 ccm 6 Tage lang. Verf. genoß 2 Monate hindurch täglich 1/2 Liter Milch mit $H_2O_2$ ohne die geringsten Beschwerden.

*Über Konservierung der Milch mittels Wasserstoffsuperoxyd* stellte A. Rosam[4]) Versuche an, die folgendes ergaben. Das Wasserstoffsuperoxyd ist für die vollständige Sterilisierung der Milch nur dann geeignet, wenn die Milch zuerst einer 30—45 Minuten lange dauernden Erwärmung auf 65—75° ausgesetzt worden ist. Der eigenartige Geschmack des Wasserstoffsuperoxyds ist in der Milch erträglich. Auch nach länger dauerndem Genuß von mit $H_2O_2$ vorbehandelter Milch wurde weder eine schädliche Wirkung noch ein Widerwillen beim Menschen beobachtet. Mäuse und Meerschweinchen ertrugen Wasserstoffsuperoxyd sowohl bei Darreichung per os als bei subkutaner oder intraperitonealer Injektion. Gewöhnliches, sog. medizinisches Wasserstoffsuperoxyd ist zur Milchkonservierung nicht geeignet, wegen seines Gehalts an Baryum- und Arsenverbindungen. Das chemisch reine Präparat ließe sich vielleicht zu einem billigen Preise herstellen. Weitere Versuche werden mit Natriumsuperoxyd für den angeführten Zweck vom Verf. vorgenommen.

*Kohlensäure zur Milchkonservierung.* Zur Erhaltung der zum Versand oder zur längeren Aufbewahrung bestimmten Milch wird nach einem neuen, dem Ingenieur Lezius[5])-Breslau patentierten Verfahren in jede mit gutgekühlter Milch gefüllte Transportkanne eine kleine Stahlflasche mit flüssiger Kohlensäure eingehängt. Die Kohlensäure, welche der Flasche sehr langsam, während sechs bis acht Stunden, entströmt, tritt an ihrem unteren Ende aus. Sie durchstreicht in kleinen Bläschen die Milch und entweicht schließ-

1) Vortrag gehalten auf der 11. Wanderversammlung bayerischer Apotheker in Landau; durch Apoth.-Ztg. 1902, 665.
2) Rev. intern. fals. 1902, 102—104.
3) Ann. Chim. anal. appl. 1901, 129.
4) Zentralbl. f. Bakt. u. Parask. II, Bd. VIII, 1902, 738.
5) Pharm. Ztg. 1902, 646.

lich durch ein kleines Ventil im Deckel der Transportkanne. Auf die Beschaffenheit der Milch hat die Kohlensäure keinen, jedenfalls keinen schädlichen Einfluß. Die aufsteigenden Bläschen halten die Milch in einiger Bewegung und verzögern so die Aufrahmung derselben.

*Die Sterilisierung der Milch durch Wasserstoffperoxyd* ist nach Chik[1]) bei einem Zusatz von 0,2 % eine völlige, während 0,1 % genügt, um sie eine Woche und länger ungeronnen und süß zu erhalten. Noch größere Verdünnungen sind wenig wirksam. Die Bestandteile der Milch erleiden durch den Zusatz keine Veränderung. Chick findet den Beigeschmack, welchen die Milch durch Wasserstoffperoxyd erleidet, für so erheblich, daß die Methode nicht zur Konservierung von Milch zu Genußzwecken verwendet werden kann; wohl aber ist sie gut anwendbar zur Konservierung von Milchproben im Laboratorium, wenn man die eingetretene Verdünnung bei der Analyse berücksichtigt.

*Über aseptische Milchgewinnung:* von Backhaus und O. Appel[2]).

*Über das Wachstum der Bakterien in der Milch.* Von H. W. Conn[3]). Verf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, die er angestellt hat, um zu bestimmen, welche Bakterienarten sich in den ersten 24 Stunden nach dem Melken in der Milch entwickeln, und welche Spezies verschwinden. Die frisch von der Kuh entnommene Milch enthält vielerlei Bakterien. Diese vermehren sich in den ersten sechs Stunden und vielleicht auch später nicht, selbst wenn die Milch bei 70° (?) aufbewahrt wird. Im Gegenteil findet gewöhnlich eine Abnahme statt, infolge des sogenannten „germiciden Vermögens“ der Milch. Die Mehrzahl der Bakterien in frischer Milch besteht aus Streptokokken, die in den meisten Fällen direkt vom Euter der Kuh herkommen. Diese vermehren sich in den ersten 24 Stunden stark, jedoch ist die nach ein- oder zweitägigem Wachstum vorhandene Menge von der anfangs vorhandenen Zahl ganz unabhängig. In vielen Fällen enthielt Milch, die im frischen Zustande die geringste Zahl von Bakterien zeigte, nach 48 Stunden eine viel größere Zahl, als andere Milchproben, die zu Anfang größere Mengen aufgewiesen hatten. Innerhalb der ersten 48 Stunden findet eine starke Zunahme der Streptokokken statt, dann nehmen sie ab und verschwinden schließlich gänzlich. Die Zahl der Milchbakterien ist zuerst äußerst gering, sodaß sie zeitweise der Beobachtung ganz entgehen. Diese Milchbakterien kamen, wenigstens bei den vorliegenden Untersuchungen, von der Kuh fremden Quellen und niemals oder selten aus den Milchgängen. Die Milchbakterien vermehren sich viel schneller als alle anderen Arten, sodaß sie innerhalb 24 Stunden gewöhnlich die Mehrzahl bilden und nach 48 Stunden gewöhnlich bedeutend über 90 % aller in der Milch vorhandenen Bakterien ausmachen.

---

1) Chem. Ztg. 1901, 302. 2) Berichte d. landw. Instituts Königsberg 1900, 73. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 162.
3) Zentrbl. f. Bakt. u. Parask. 1902, II. Abt., VIII, 442.

*Versuche über die Filtration der Milch durch Sand, vorgenommen an Kröhnke's Sandfilter;* von H. Weigmann und R. Eichloff [1]).

*Versuche mit Fliegels Milchfilter;* von Fr. Morschöck [2]), von Vieth und Benno Martiny [3]).

*Beitrag zur Frage des Vorkommens von Tuberkelbacillen und anderen säurefesten Bacillen in der Marktbutter:* von Maria Tobler [4]).

*Gute Milch von tuberkulösen Kühen.* Nach den Untersuchungen von Ostertag [5]) über den Tuberkelbacillengehalt der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben, klinische Erscheinungen der Tuberkulose aber noch nicht zeigen, ist dabei stets ein negatives Resultat erhalten worden; ein positiver Fall mußte auf Verunreinigung der Milch, wahrscheinlich mit Kotbestandteilen, zurückgeführt werden. Es entstanden weder bei der Verfütterung, noch bei der Verimpfung des Rahmbodensatzes auf Meerschweinchen tuberkulöse Erscheinungen. Die infolge der gegenteiligen Veröffentlichungen von Rabinowitsch und Kempner [6]) vorgenommene Wiederholung führte zu dem gleichen Resulte. Sogar in einem Falle von akuter Miliartuberkulose war die Milch völlig frei von Tuberkelbacillen. Die mikroskopische Untersuchung von Ausstrichpräparaten stand mit dem negativen Ausfalle der Tierversuche stets im Einklange. Dagegen macht Verfasser erneut auf die große Gefahr der Eutertuberkulose aufmerksam.

*Schädlichkeit sterilisierter, von tuberkulösen Kühen herstammender, Milch.* Ganz besonders interessante Mitteilungen im Hinblick auf die von Koch auf dem Londoner Kongreß gemachten Veröffentlichungen über die schädliche Wirkung von Milch, welche von tuberkulösen Kühen herstammt, macht Michelazzi [7]). Nach dessen Untersuchungen geht der Tuberkelbacillus bei einem tuberkulösen Tier mit gesundem Euter nicht in die Milch über, wohl aber ist das Milchserum solcher Tiere giftig und giftiger als das Blutserum, da die Toxine schnell durch die Milch ausgeschieden werden. Da eine Erwärmung auf 100° die Stoffwechselprodukte des Tuberkulosebacillus nicht zerstört, so bildet auch das Kochen tuberkulöser Kuhmilch keine Garantie. Versuche des Verfassers haben bewiesen, daß Milch von tuberkulösen Tieren, auch wenn sie sterilisiert ist, chronische Erkrankungen des Organismus hervorrufen kann.

Durch *Sterilisation der Säuglingsmilch* wurden nach Camescasse [8]) die Diarrhöen, welche bei künstlicher Ernährung häufig auftreten, zwar vermieden, die Nahrung aber mangelhaft oder garnicht ausgenutzt. Diese Erscheinung erklärt Verf. durch die Zerstörung der zur Assimilation erforderlichen Fermente.

---

1) Milch-Ztg. 1901, 289. 308. 323. 342. Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 163. 2) Molkerei-Ztg. 1901, 217.
3) Milchztg. 1901, 325. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 164.
4) Ztschr. f Hygiene 1901, 120. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 174. 5) Chem. Ztg. 1901, 370. 6) Dies. Bericht 1899, 588.
7) Deutsch. Mediz. Ztg. 1901, 1157. 8) Chem.-Ztg. 1902, 178.

*Beiträge zur Kenntnis des Einflusses der Pasteurisierung auf die Beschaffenheit der Milch und auf den Butterungsprozeß*; von R. Steiner[1]).

*Einen neuen Milchsterilisationsapparat für den Hausgebrauch* beschreibt E. Kobrak[2]), einen Apparat, vermittelst dessen es möglich ist, die Milch bei möglichst niedrigen Temperaturen zu sterilisieren. Derselbe ist dadurch besonders im Hausgebrauch praktisch, daß eine Thermometerkontrole seitens der Hausfrau nicht unbedingt notwendig ist. Dieser Pasteurisierapparat, welcher von der Firma J. Hirschhorn, Berlin SO., Köpenickerstraße 149, hergestellt wird und daselbst zum Preise von 16,75 Mk. zu haben ist, hat folgende Zusammensetzung: Ein Kochgefäß trägt an einer bestimmten Stelle eine Marke. Bis dahin wird das Gefäß mit Wasser gefüllt, welches auf dem Herd zum Sieden gebracht wird. Man entfernt dann dasselbe vom Feuer und setzt aus einem beigegebenen Litergefäß 1 Liter kaltes Leitungswasser zu. Jetzt erst kommt der Einsatz mit den Milchflaschen in das Wasserbad, wodurch innerhalb von fünf Minuten eine Anfangstemperatur von 65° in den Flaschen erzielt wird. Die Temperaturkonstanz bezw. ein Temperaturabfall auf nicht unter 60° während $1^1/_2$ Stunden wird dadurch erhalten, daß das Gefäß über einen in der Mitte eines runden Untersatzes befindlichen Rost gestellt wird, auf dem drei Stück der überall erhältlichen Dalli-Glühkohle vorher mittelst Spiritusflamme zum Glühen gebracht worden sind. Diese Glühkohlen bieten dann eine in sich abgeschlossene Wärmequelle, die immer die gleiche Wärmemenge abgiebt. Die erzeugten Anfangstemperaturen und der Temperaturablauf ist bei diesem Apparat konstant, ohne daß Thermometerkontrole erforderlich ist. Im Sommer liegen infolge des wärmeren Leitungswassers die Temperaturen um 3 bis 5° höher. Die damit erzielte erhöhte Sterilisationswirkung kann indeß im Sommer nur willkommen sein.

W. Silberschmidt[3]) hält die Anwendung der zur Zeit im Handel befindlichen *Milchthermophore* für die Säuglingsernährung nicht als empfehlenswert, da dieselben nicht geeignet seien, die im Soxhlet'schen Apparate erhitzte Milch warm zu halten. Die Keimzahl nahm, wie er feststellen konnte, nach sechs Stunden zu und war nach neun Stunden beinahe so groß, wie in der rohen Milch.

*Einfluß des Futters und der Individualität der Milchkuh auf Geschmack und Bekömmlichkeit der Milch*; von Backhaus[4]).

*Über die Futterquelle des Milchsaftes nebst Studien über die Ernährung der Milchkühe*; von W. H. Jordan, C. G. Jenter und F. D Fuller[5]).

*Über den Übergang des die Baudouin'sche Reaktion gebenden Stoffes in die Milch* veröffentlichte Utz[6]) eine Abhandlung über eigene Versuche, deren Resultate er in folgende zwei Sätze zusammenfaßt: 1. Der die Baudouin'sche und die Soltsien'sche Reaktion verursachende Stoff kann (unter bis jetzt nicht bekannten Umständen) bei der Fütterung der Kühe mit Sesamkuchen in das Milch- bezw. Butterfett übergehen. 2. Die Reichert-Meissl'sche Zahl, sowie die Refraktion werden trotzdem bei einer Verfütterung

---

1) Milch-Ztg. 1901, 401. 435. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 159. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1902, 187.
3) Korrespbl. der Schweiz. Ärzte 1902, 115.
4) Berichte des landw. Instituts Königsberg 1900. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 160.
5) New-York Agric. Experim. Stat. Bull. 1901, 1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 768. 6) Chem.-Ztg. 1902, 730.

von 1,5 kg Sesamkuchen pro Kopf und Tag nicht wesentlich beeinflußt. Verfasser konnte den Übergang nicht immer, sondern unter etwa fünfzig Fällen nur in zwölf nachweisen, und gerade in diesen zwölf Fällen war von einer Beeinflussung der oben genannten Konstanten nichts zu bemerken. Es wird also in dem Falle, daß eine Butter, die sonst normale Beschaffenheit zeigt, zugleich aber die Baudouin'sche Reaktion giebt, notwendig sein, zu entscheiden, ob die Butter diese Eigenschaft durch Fütterung der Kühe mit Sesamkuchen oder durch Zusatz von Sesamöl (Margarine) zu der Butter erlangt hat. Zu diesem Zwecke verweist Verfasser auf die Börner'sche Phytosterinacetatprobe, durch die ja der Nachweis von pflanzlichem Öle in tierischem Fette mit großer Sicherheit erbracht werden kann.

*Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes von Milch* benutzt Osk. Bach[1]) ein langes zylindrisches Rohr, dessen unteres Ende in einen Konus ausgezogen und mit einem kleinen Abflußrohr versehen ist. Zwei weitere Abflußrohre befinden sich seitlich, eines in der Mitte des Apparates, das andere an der Basis des Kanals. Die seitlichen Ansatzrohre endigen je in einem Schlauch mit Quetschhahn, der Konus wird durch ein mit Gummistopfen befestigtes Reagensrohr abgeschlossen, das 2—3 ccm Wasser enthält. Die Milch wird mit etwas konzentriertem Ammoniak versetzt, in den Apparat gefüllt und 4—5 Stunden stehen gelassen. Man findet dann den Schmutz in dem Reagensglas. Nachdem die Hauptmenge der Milch durch die beiden Abflußrohre abgelassen worden ist, wird der Schmutz auf gewogenem Filter gesammelt. — In Kölner Marktmilch fand Verf. 3—40 mg Schmutz, durchschnittlich etwa 10 mg im Liter.

Auffallend viel Beanstandungen von Milchproben wegen *Schmutzgehaltes* waren nach dem von A. J. Forster erstatteten Verwaltungsberichte über die amtliche Kontolle der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände in der Stadt Plauen festzustellen, und zwar wurden dieselben in praktischer und empfehlenswerter Weise dann beanstandet, wenn sich nach einstündigem Stehen ein mit bloßen Augen deutlich sichtbarer Bodensatz gezeigt hatte.

Die *Prüfung der Milch mit Lakmuspapier* ist nach Droop-Richmond[2]) unsicher, da die amphotere Reaktion darauf beruht, daß die geringe Menge Alkali des blauen, wie die geringe Menge Säure des roten Lakmuspapieres durch die Phosphate der Milch neutralisiert werden.

Versuche über die *Abnahme des Säuregrades der Milch* stellte Art. Kirsten[3]) an, die ergaben, daß beim Stehenlassen der Milch in offenen Gefäßen, beim Zentrifugieren und beim Kochen in offenen Gefäßen die Säure der Milch eine Abnahme erfährt.

1) Biedermanns Centralblatt f. Chemie; d. Molk.-Ztg. 1902, 71.
2) Chem. News 1901, 192—193. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 97.

Diese Abnahme läßt sich auf den teilweisen Verlust der in der Milch gelösten freien Kohlensäure zurückführen. Es wird somit die Säure der frischen Milch nicht allein durch die in der Milch enthaltenen saueren Phosphate, sondern zum Teil auch durch den Gehalt der Milch an gelöster freier Kohlensäure bedingt. Das von Soxhlet gefundene sogenannte Inkubationsstadium der Milch, worunter bisher der Zeitraum verstanden wurde, bei dem trotz Vermehrung der Säurebakterien die Milch auf ihrem Anfangstiter stehen bleibt, würde also richtig in der Weise zu deuten sein, daß man unter Inkubationsstadium denjenigen Zeitraum versteht, in welchem durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien nur soviel Milchsäure gebildet wird, wie der beim Stehen der Milch entweichenden, in Bezug auf die Säurewirkung gleichwertigen Menge Kohlensäure entspricht. Die Milch kann im Inkubationsstadium entweder ein Gleichbleiben oder auch eine Abnahme der Säure zeigen, je nachdem die Milchsäurebildung im gleichen Maße des Kohlensäureverlustes stattfindet oder hinter diesem zurückbleibt.

*Zur Erkennung erhitzt gewesener Milch* benutzen du Roi und Köhler[1]) das Verhalten roher und gekochter Milch gegen Wasserstoffsuperoxyd, das Storch bereits anwandte, jedoch verwenden sie nicht wie Storch p-Phenylendiamin sondern eine 2—3%ige Jodkaliumstärkelösung. Die zu untersuchende Milch wird mit 2% einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die 1% $H_2O_2$ enthält, geschüttelt und ein Teil der Mischung mit der gleichen Menge Jodkaliumstärkelösung versetzt. War die Milch roh, so tritt sofort eine tiefe Blaufärbung ein. Auf diese Weise lassen sich noch 2% roher Milch in erhitzter nachweisen. Sauer gewordene Milch muß vorher neutralisiert werden. Über 80° erhitzte Milch gibt die Reaktion nicht. — Die Reaktion machte sich auch in mit Chromat oder Formaldehyd konservierter Milch bemerkbar, letzterer verzögerte bei etwas stärkerem Zusatz den Eintritt der Blaufärbung. Hierzu bemerkt Storch[2]), daß er bereits 1898 neben p-Phenylendiamin auch Jodkaliumstärkelösung benutzt habe. Da sich letztere aber leicht zersetzt, so muß man das Reagens vor seiner Anwendung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumthiosulfatlösung entfärben. Diese Korrektur kann aber, von Laien ausgeführt, mit Unzuträglichkeiten verknüpft sein; es ist daher p-Phenylendiamin vorzuziehen. Du Roi und Köhler[3]) weisen aber darauf hin, daß die von ihnen vorgeschriebene Jodkaliumlösung haltbar ist, weniger dagegen das p-Phenylendiamin. Die Recktion mit Jodkalium ist außerdem schärfer als die mit p-Phenylendiamin. F. Utz[4]) benutzt eine 0,1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Je 1 ccm dieser Lösung und des Jodkaliumstärkekleisters werden mit 2 ccm der zu untersuchenden Milch geschüttelt. Tritt die Bläuung schon während des Mischens der Reagenzien ein, dann muß die Wasserstoffsuperoxydlösung noch weiter verdünnt werden. Ausschlaggebend für rohe

1) Milchzeitung 1902, 17. 2) Ebenda 81. 3) Ebenda 113.
4) Ebenda 145.

Milch ist nur die innerhalb etwa 5 Minuten auftretende Färbung. An Stelle von Jodkaliumstärkekleister kann man nach Utz[1]) auch eine Lösung eines Ursol genannten Teerfarbstoffes anwenden, wobei sofort Blaufärbung eintritt, falls die Milch nicht erhitzt gewesen ist. C. Arnold und C. Mentzel[2]) haben die Reaktion mit Guajakholz- als auch mit Guajakharztinktur stets erhalten, wenn sie nicht wie üblich, die rohe Milch mit der Tinktur vermischten, sondern überschichteten. Als bestes Lösungsmittel für Guajakharz erwies sich das Aceton. Mit Hilfe einer 10%igen Guajakharzacetonlösung gelang es, noch 12½ % roher in gekochter Milch innerhalb 5 Minuten durch deutliche Blaufärbung zu erkennen. Bei Verdünnungen unterhalb 25 % ist es empfehlenswerter, anstatt der Schichtungs- die Mischprobe anzuwenden, da die Reaktion dann schneller eintritt. Die 10%ige Guajakharzacetonlösung ist längere Zeit hindurch unverändert haltbar. Die Gegenwart freier anorganischer Säuren verhindert den Eintritt der Bläuung. Nach Ew. Weber[3]) eignet sich Arnolds Guajakprobe zu demselben Zweck, und zwar ist dabei eine Guajaktinktur zu verwenden, die in einem 100 ccm fassenden Tropffläschchen noch durchsichtig erscheint, mindestens drei Monate alt und auf ihre Brauchbarkeit mit roher Milch geprüft ist. Man gibt in ein 2 cm breites, erschütterungsfrei und senkrecht stehendes Reagensrohr 1—2 ccm der Milch und läßt drei Tropfen Tinktur auf die Milch fallen, ohne daß die Tropfen an der Glaswand herablaufen. Bei jeder rohen süßen Milch tritt nach 5—20 Sekunden, bei jeder rohen sauren Milch spätestens nach zwei Minuten ein blauer bis blaugrüner Ring auf, der erst an Intensität zunimmt, später wieder abblaßt. Der Ring ist unbeschadet der Beweiskraft zuweilen nicht völlig geschlossen. Bei jeder Milch, die nur bis auf 75 ° erhitzt wurde, tritt die Reaktion noch deutlich, bei Erhitzungen auf 78 ° und darüber nicht mehr ein. Rohmilchzusätze von 50 % sind sicher, solche von 20—40 % ebenfalls, aber erst nach etwas längerer Zeit, spätestens 12 Minuten, nachweisbar, ein solcher von 10 % ist vielfach nicht mehr sicher zu erkennen. Durch Konservierungsmittel, soweit sie für die Praxis in Betracht kommen, wird die Reaktion nicht beeinflußt. Auch Glaye[4]) hält das von Arnold angegebene Verfahren für das einfachste und empfiehlt, ausdrücklich Guajakholztinktur zu fordern, welche vor ihrer Verwendung in der Praxis mit einer Probe frischer, roher Milch zu prüfen ist, wodurch eine kräftige Blaufärbung entstehen muß. Von allen dem Verf. gelieferten Holztinkturen waren knapp 50 % brauchbar, diese aber durchweg zuverlässig. Gut verkorkt bleiben dieselben nach den Beobachtungen des Verf. lange wirksam. Eine andere Methode zur Erkennung erhitzt gewesener Milch gibt Frz. Schardinger[5]) an. Als Reagens verwendet

1) Chem. Ztg. 1902, 1121. 2) Ztschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1901/2, 205—207; d. Ztschr. f. Unters d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 226. 3) Milch-Ztg.; d. Chem. Centralbl. 1902, II, 1344. 4) Milch-Ztg. 1901, 182. 5) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1113.

Verf. 1. Methylenblaulösung (5 ccm gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung + 195 ccm Wasser); 2. Methylenblau-Formalinlösung (5 ccm gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung + 5 ccm Formalin + 190 ccm Wasser). Mischt man 20 ccm Milch mit 1 ccm obiger Lösungen und erwärmt im Wasserbade auf 45—50°, so besteht das Verhalten der Kuhmilch diesen Lösungen gegenüber darin, daß 1. von 2 Proben frisch gemolkener Milch die mit M. bezw. F.M gefärbt werden, die Probe mit F.M. innerhalb etwa 10 Minuten entfärbt wird, während die Probe mit M. gefärbt bleibt; 2. von zwei ebenso behandelten Proben einer Milch, die das von Soxhlet sog. Inkubationsstadium überschritten hat, sich also im Säuerungszustande befindet, die Probe mit F.M. immer entfärbt wird, während die Probe mit M. manchmal entfärbt wird, manchmal aber auch gefärbt bleibt, je nach dem Alter bezw. dem Säuregrade der Milch. Je näher die Milch der Gerinnung (durch Kochen) steht, um so rascher wird gewöhnlich die mit M. gefärbte Probe entfärbt; 3. Proben von gekochter Milch keine Entfärbungserscheinungen zeigen, weder bei Färbung mit M. noch mit F.M. Verf. führte eine Reihe von Versuchen aus und hält dieses Verfahren wegen der Einfachheit und guten Resultate für praktisch brauchbar.

*Die beim Erhitzen der Milch eintretenden Veränderungen;* von John Sebelien[1]).

Das *Freiwerden von flüchtigen Schwefelverbindungen* beim Erhitzen normaler Milch über 85° beobachtete auch L. F. Rellger[2]). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es Schwefelwasserstoff, welcher durch teilweise Zersetzung von Eiweißkörpern entsteht, und ist die Menge so groß, daß Bleiacetatpapier schwarz gefärbt wird. Alkalien und alkalisch reagierende Phosphate befördern die Schwefelwasserstoffentwicklung, während Säuren und saure Phosphate dieselbe hindern.

Über *den Stand der Eis- und Kaltmilch-Frage;* von Hittcher[3]).

*Wirkung des Gefrierens auf die Milch;* von F. Bordas und de Raczkowski[4]). Milch von folgender Zusammensetzung: 13,97 % Extrakt (bei 100°), 0,83 % Asche, 4,80 % Butter, 4,60 % Laktose und 3,72 % Kaseïn, wurde von den Verfassern 48 Stunden einer Temperatur von — 10° ausgesetzt. Hierbei schied sich die Milch in 4 Schichten; die oberste war weich und schien nur aus Fett zu bestehen, die Peripherie hatte ein blätteriges Gefüge und war durchscheinend, das Zentrum bildete einen völlig weißen Kern und bestand zum größten Teil aus Kaseïn, der unterste Teil endlich schien nur Kasïen zu sein. Die Analyse der einzelnen Teile, die möglichst sorgfältig von einander getrennt und langsam verflüssigt wurden, ergab folgende Werte:

---

1) Chem.-Ztg. 1901, 293—307; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 159. 2) Amer. Journ. Physiol. 1902, 450. 3) Molkerei-Ztg. 1902, 181—183 u. 195—196. 4) Compt. rend. 133, 759—760.

| | Peripherie | Oberer Teil | Zentrum | Unterer Teil |
|---|---|---|---|---|
| Extrakt . . . | 6,53 | 32,21 | 26,75 | 41,53 |
| Asche . . . . | 0,46 | 0,61 | 2,10 | 2,78 |
| Butter . . . . | 1,54 | 21,68 | 1,58 | 0,79 |
| Laktose . . . | 2,81 | 3,52 | 10,64 | 18,65 |
| Kaseïn . . . . | 1,72 | 6,40 | 12,43 | 19,31 |

Die Trennung der einzelnen Bestandteile tritt beim Gefrieren von Milch bei weitem nicht so scharf ein, wie beim Gefrieren von salzhaltigem Wasser.

*Zusammensetzung der Kuhmilch vor und nach großer Arbeitsleistung der Kühe;* von L. Moermann[1]).

*Über gebrochenes Melken* sind früher von Koblock, Boussingault, Hellriegel, Cotta und Clark Untersuchungen angestellt worden, mit dem Resultate, daß der Fettgehalt der einzelnen Milchfraktionen ununterbrochen wächst, sodaß die zuletzt ausgemolkene Milch am fettreichsten ist. Dagegen hatte Hofmann gefunden, daß der Fettgehalt beim Beginne des Ausmelkens des anderen Zitzenpaares wieder niedrig ist, um gegen das Ende wieder anzusteigen. Um diesen Widerspruch aufzuklären, stellte Ackermann[2]) gleichfalls Versuche an. Er kommt zu folgenden Resultaten: 1. Jede Zitze liefert einzeln eine Milch, deren Fettgehalt normalerweise von Anfang bis zu Ende des Melkens ununterbrochen steigt. 2. Werden aber die Zitzen, wie gewöhnlich, paarweise gemolken, so zeigt die Milch nach dem Ausmelken des ersten Paares ein Maximum an Fettgehalt, wird dann beim zweiten Zitzenpaare wieder fast so schwach, wie beim Beginne des Melkens und steigt von neuem bis zum zweiten Maximum. 3. Die Anfangsminima für den Fettgehalt der Milch aus den einzelnen Zitzen zeigen geringe Unterschiede, sodaß jedes folgende Minimum etwas höher ist als das vorhergehende. Verfasser konnte nachweisen, daß der Widerspruch zwischen den Resultaten Boussingaults und seinen eigenen sich erklären ließ durch die verschiedene Größe der Fraktionen. Während er gleichmäßig Fraktionen von etwa 250 ccm angewendet hat, hatte Boussingault die mittleren Fraktionen 1 bis 1½ l gewählt und die einzelnen Zitzenpaare nicht getrennt.

P. Hardy[3]) fand bei *Melkversuchen,* welche er bei 3 Kühen anstellte, daß die mittleren Teile des Gemelkes nicht viel von einander abweichen, sehr stark dagegen die ersten und letzten Teile. Das Serum war jedoch konstant zusammengesetzt. Die mit diesen Beobachtungen anscheinend im Widerspruch stehenden Resultate Ackermanns erklärt letzterer in einer späteren[4]) Mitteilung als die Folge einer von Hardy eingehaltenen besonderen, von der gewöhnlichen Art des Melkens abweichenden Melkweise. Die Milch der einzelnen Fraktionen, welche Hardy bei seinen Versuchen gewann

1) Bull. Assoc. Belge Chim. 1902, 147—151; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 225. 2) Chem.-Ztg. 1901, 1160. 3) Bull. Assoc. Belge Chim. 1901, 228—29; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 774. 4) Chem.-Ztg. 1902, 55; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 775.

und untersuchte, entstammte allen 4 Zitzen. In der Praxis werden aber die Zitzen nur paarweise ausgemolken.

*Die Beschaffenheit der Milch in den einzelnen Teilen des Gemelkes;* von R. Steiner[1]). Versuche des Verf.s haben ergeben, daß der Gehalt an Kaseïn, Albumin und Milchzucker im ersten und letzten Liter der Milch gleich ist. Das spezifische Gewicht der erstgemolkenen Milch war dagegen stets höher, der Fettgehalt stets geringer als in den letzten Anteilen.

*Untersuchungen über das Verhältnis, in welchem der Fettgehalt der Milch während einer Melkung wächst*; von M. Skow[2]).

Vergleichende Untersuchungen über den *Einfluß verschiedener Melkmethoden* auf Menge und Beschaffenheit der Milch; von H. Mittelstädt[3]).

*Über die täglichen Schwankungen des Fettgehaltes der Milch*; von M. Siegfeld[4]).

Untersuchungen über die *chemische Zusammensetzung des Milchfettes einzelner Kühe von verschiedenem Alter im Laufe einer Laktation* haben Klein und A. Kirsten[5]) angestellt. Sie zeigen, daß die chemische Zusammensetzung des Milchfettes einzelner Kühe im Laufe einer Laktation recht beträchtliche Schwankungen aufweist, die meistens auch über die bisher bekannten Grenzen noch hinausgehen; letzteres gilt für die Reichert-Meisslsche Zahl, die Hehnersche Zahl, die Jodzahl und die Refraktion. Die Schwankungen erklären sich ungezwungen hauptsächlich aus dem Wechsel der Fütterung und dem Fortschreiten der Laktation. Der Einfluß der Individualität trat nur bei einem Tiere schärfer hervor. Ein Einfluß des Alters der Tiere konnte nicht nachgewiesen werden; damit ist jedoch nicht entschieden, daß ein solcher nicht bestehe. Beobachtungen von Praktikern sprechen sich dahin aus, daß hochalterige Kühe keine feine Butter geben.

*Die Zusammensetzung der Milch;* von H. Droop-Richmond[6]). Verf. teilt die durchschnittlichen Ergebnisse von etwa 14000 Milchuntersuchungen mit.

*Der physikalische Zustand des Fettes im Rahm;* von H. Droop-Richmond und Sylvester Oliffe Richmond[7]). Nach Versuchen der Verfasser ist das Fett in gutgekühltem Rahm fest, kühlt man dagegen den Rahm sehr schnell ab, so bleibt das Fett ziemlich lange im flüssigen, überschmolzenen Zustand.

Von B. Bischoff[8]) wurden vergleichende Untersuchungen nach der *Gerberschen Fettbestimmungsmethode und nach der Ätherextraktionsmethode* angestellt, welche ergaben, daß nach der Gerberschen Methode schnell und leicht zuverlässige Resultate erzielt werden. Sodann wurden noch einige Versuche angestellt zum Nachweis der Salpetersäure in Milch nach der von Soxhlet empfohlenen

---

1) Molkerei-Ztg. 1901, 218. 2) Ebenda 577; d. Ztschr. f. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 415. 3) Milch-Ztg. 1902, 529—31. 4) Molkerei-Ztg. 1901, 907; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 773. 5) Milch-Ztg. 1902, 613. 6) Analyst. 1901, 310; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 771. 7) Analyst 1901; d. Ztschr. f, Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 158. 8) Apoth.-Ztg. 1902, 240.

Prüfung mit Diphenylamin und zum Nachweis von Formalin nach der Reaktion von Fritzmann.

Bei Ausführung von *Fettbestimmungen in Milch nach dem Verfahren von Gerber* beobachtet man nicht selten eine Ausscheidung feiner, fester Massen, die zu der sogen. Pfropfenbildung Veranlassung gibt, welche die Genauigkeit der Ablesung wesentlich beeinträchtigt. Nach planmäßig von Siegfeld[1]) durchgeführten Versuchen steht die Pfropfenbildung mit der Stärke der Schwefelsäure in Verbindung. Am zweckmäßigsten verwendet man eine Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht nicht unter 1,800 und nicht über 1,820 beträgt. Eine stärkere Säure sollte jedenfalls bei der Untersuchung von Magermilch und Buttermilch vermieden werden, da hierbei die Pfropfenbildung in besonders starkem Maße eintritt.

*Butyrometer zur Fettbestimmung in Milch;* von Manget und Marion[2]).

*Eine Modifikation des Gerberschen Butyrometers* hat Henzold[3]) in der Weise vorgenommen, daß er ähnlich wie bei der Bürette von Schellbach die Rückseite der graduierten Röhre mit weißer Emaille und einem mittleren farbigen, blauen oder rotbraunen, Streifen versehen ließ, wodurch naturgemäß die Genauigkeit der Ablesung gesteigert wird.

Die *Gerbersche Fettbestimmung in ihrer Anwendung auf Schafmilch;* von C. Beger und H. Wolfs[4]).

Über die *refraktometrische Methode der Fettbestimmung in Milch nach Wollny;* von S. Hals und H. Gregg[5]).

Zur *Milchuntersuchung mittels Refraktometers;* von Utz[6]). Verf. kommt auf Grund eingehender Untersuchung vermittels des Pulfrichschen Refraktometers von Zeiss in Jena zu dem Ergebnis, daß vermittels des Brechungsindexes sehr wohl Fälschungen der Milch durch Wasserzusatz festgestellt werden können. Für die Untersuchung des Serums ließ derselbe die Milch freiwillig gerinnen. Das Serum einer guten Vollmilch ergab folgende Werte: 1,3431—1,3442 bei 15°, bei 20° durchschnittlich 1,3424. Die mit einer verschiedenen Wassermenge (5—60 %) versetzte Milch ergab Schwankungen des Brechungsindexes von 1,3425—1,3373. Es soll jedoch nach Verf. diese Art der Untersuchung nur zur Bestätigung der bereits gefundenen Analysenresultate dienen.

*Einiges über Milchkontrolle und den Nachweis von Milchverfälschungen;* von Arth. Kirsten[7]).

Über *die Berechnung der gleichzeitigen Wässerung und Abrahmung der Milch;* von V. Génin[8]).

---

1) Molk.-Ztg. 1902, 486. 2) Journ de Pharm. et de Chim. 1902, 531—532; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 599. 3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 308. 4) Chem.-Ztg. 1902, 309; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 226. 5) Milch-Ztg. 1902, 433—36; d. Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1903, 600. 6) Österr. Chem.-Ztg. 1901, 22. 7) Chem.-Ztg. 1902, 651—653. 8) Compt. rend. 1901, 743—745; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 230.

Über den *Einfluß des Entrahmens auf die Verteilung der hauptsächlichsten Bestandteile der Milch;* von F. Bordas und S. de Raczkowski[1]).

Über eine *abnormale Milch* von zwei Kühen berichtete J. Wauters[2]). Das spezifische Gewicht betrug 1,0202—1,0269, der Fettgehalt schwankte zwischen 1,250—2,965 %, Aschengehalt 0,830—1,000, Trockensubstanz 6,35—11,05.

Die *Zusammensetzung des Kolostrums;* von Walter F. Sutherst[3]).

*Ausnutzung der Mineralsalze aus der Säuglingsnahrung.* Nach Untersuchungen von M. Blauberg[4]) — derselbe hatte quantitative Bestimmungen der in der Nahrung zugeführten und durch Harn und Faeces infolge des Stoffwechsels ausgeschiedenen Mineralstoffe vorgenommen — werden die Salze der Frauenmilch, ganz besonders Eisen, Magnesia, Kalk, Phosphorsäure, vom Säugling viel besser ausgenützt, als diejenigen der Kuhmilch, die Salze der letzteren wiederum viel besser als diejenigen von Kindermehl (Kufeke) und die Salze der unverdünnten Milch besser als diejenigen der verdünnten verwertet.

*Der Gesamtphosphorsäuregehalt der Milch,* ebenso wie der an Lecitin nimmt nach den Untersuchungen von Bordas und Raczkowski[5]) mit der Länge der Laktationsperiode ab. Daraus geht hervor, daß das junge Tier in der ersten Zeit mehr Phosphorsäure zur Entwickelung des Knochengerüstes braucht, und daß man bei schwächlichen Kindern Erfolge erzielen kann, wenn man eine Milch von möglichst frisch melkenden Kühen zu Ernährung verwendet.

*Über die Bestimmung des Lecithins in der Milch;* von F. Bordas und Sig. de Raczkowski[6]). Verff. legen dar, daß die auf der Veraschung des ätherisch-alkoholischen Milchextraktes mit Salpeter-Pottaschegemisch beruhende Lecithinbestimmung zeitraubend und ungenau ist, ungenau hauptsächlich deswegen, weil der Faktor, mit dem das Magnesiumpyrophosphat zu multiplizieren ist, zwischen 7,12 (Oleomargarinsäurelecithin), 5,48 (Oleobuttersäurelecithin) und 7,00 (Oleopalmitinsäurelecithin) schwankt und nicht, wie dies in der Regel geschieht, konstant = 7,27 gesetzt werden könne. Sie schlagen daher vor, sich mit der Berechnung der Glyzerinphosphorsäure zu begnügen und die Lecithinbestimmung in folgender Weise auszuführen. Man läßt unter fortwährendem Rühren 100 ccm Milch in ein Gemisch aus 100 ccm 95%igem Alkohol, 100 ccm Wasser und 10 Tropfen Essigsäure einlaufen und filtriert das Koagulum ab. Nachdem man das Trichterrohr mit einem Stückchen Gummischlauch verbunden und diesen durch einen Quetschhahn verschlossen hat, rührt man den Filterinhalt

1) Ann. chim. anal. 1902, 372—373; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 594. 2) Bull. Assoc. Belge Chim. 1902, 106—109; d. Ztschr. f. Unters. d Nahr.- u. Genußm. 1903, 231. 3) Chem. News 1902, 1—2. 4) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Ärzte 1902, 23. 5) Chem.-Ztg. 1902, 798. 6) Compt. rend. 134, 1592—94.

mit 50 ccm heißem, absolutem Alkohol auf und öffnet den Quetschhahn erst wieder, wenn Alkohol und Niederschlag eine Zeit lang mit einander in Berührung gewesen sind. Diesen Auslaugeprozeß wiederholt man noch zweimal, dampft die vereinigten alkoholischen Auszüge zur Trockne, nimmt den Rückstand in einer kleinen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther auf, filtriert und verdampf das Filtrat von neuem zur Trockne. Diesen Rückstand verseift man mit Kalilauge oder Barytwasser, zersetzt die gebildete Säure mit salpetersäurehaltigem Wasser, filtriert und dampft das Filtrat, welches die Glyzerophosphate enthält, zur Trockne. Der Phosphorgehalt dieses Rückstandes wird nach den Angaben von Marie[1]) bestimmt. Das Pyrophosphatgewicht, mit 1,5495 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt der Milch an Glyzerinphosphorsäure. Die Resultate sind stets etwas höher, als die des eingangs erwähnten Veraschungsverfahrens.

Zum *Nachweis von Nitraten in Milch gleichzeitig mit der Fettbestimmung* setzt A. W. Kaniss[2]) bei der Gerberschen Methode 3 Tropfen einer verdünnten Formalinlösung zu. Hierbei wird die Flüssigkeit, wenn nitrathaltig, lila, hell- bis dunkelblau, sind keine Nitrate vorhanden, bekommt die Flüssigkeit den brauen Ton. Dies Verfahren bezeichnet Verf. „Nitro-Acidbutyrometrie". Bei mehreren Versuchsreihen zur Prüfung der beiden Verfahren der Fettbestimmung in Milch, der ursprünglichen Gerberschen Acidbutyrometrie und der Nitro-Acidbutyrometrie wollen N. Gerber und P. Wieske[3]) nach letzterem Verfahren bei ein und derselben Milch untereinander größere Abweichungen festgestellt haben als nach der Gerberschen Methode. Auch stimmten die Durchschnittsfettgehalte mit denen der Acidbutyrometrie häufig nicht überein. M. Riegel[4]) führt diese Ergebnisse darauf zurück, daß Verff. eine Schwefelsäure mit zu hohem Formalingehalt verwendet haben, während dieselbe nur 0,0066 % Formalin enthalten soll. Mit dieser Schwefelsäure erhielt Riegel dieselben Resultate wie nach der Gerberschen Methode.

*Zum Nachweis von Nitriten in Milch und Wasser* empfiehlt A. Woltmann[5]) folgendes Verfahren: Man mischt einen Tropfen einer 1%igen Metadioxybenzollösung mit etwa 5 ccm reiner Schwefelsäure, fügt hierzu das gleiche Volumen Milch oder Wasser und bewegt dann das Reagensglas in horizontaler Richtung um seine Axe. War Nitrit vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst hellgelb, dann goldgelb, später purpurrot. Bei Wasser geht die hellgelbe Färbung meist direkt in hellrosa über. Waren Nitrate vorhanden, so erscheint eine hellgrüne Färbung. Auch Trioxybenzol (Pyrogallol) läßt sich zur Unterscheidung von Nitriten und Nitraten benutzen. Wendet man es in ganz gleicher Weise an, so gibt nitrithaltiges Wasser erst einen violetten Ring, der beim Schütteln dunkelrot wird. Nitrathaltiges Wasser gibt zunächst

---

1) Dieser Bericht 1900, 165. 2) Molkerei-Ztg. Berlin 1901, 374—375.
3) Milch-Ztg. 1902, 516—518. 4) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1902, 315.
5) Pharm. Weekbl. 1901, No. 48; d. Pharm. Ztg. 1902, 101.

eine braunrote Zone; beim Schütteln entsteht eine dunkelbraunrote Flüssigkeit.

*Ein Beitrag zur Milchuntersuchung.* A. Jolles[1]) hat gefunden, daß die Menge des Stickstoffes, der nach Entfernung des Kaseïns in der Milch verbleibt, konstant ist. Zur Bestimmung desselben schlägt er folgendes Verfahren vor. 25 ccm Mich werden in einen 100 ccm Kolben gegeben, mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt, im Wasserbade auf 40° erwärmt und 5 ccm konzentrierter Kalialaunlösung versetzt. Sobald flockige Koagulation erfolgt, kühlt man ab und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Man filtriert durch ein Faltenfilter und bringt von dem Filtrat 20 ccm = 5 ccm Milch in ein Becherglas, verdünnt auf 250 ccm, fügt 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, rührt um, erhitzt zum schwachen Kochen und läßt unter Umrühren kubikzentimeterweise Kaliumpermanganat hinzufließen. Sobald Manganhyperoxyd bei etwa 20—25 minutenlangem Kochen nicht mehr reduziert wird und daher am Boden des Gefäßes verbleibt, ist die Oxydation beendet. Sobald die Flüssigkeit auf 50 ccm eingedampft ist, verdünnt man sie auf etwa 200 ccm und setzt die Oxydation unter schwachem Kochen fort. Nach erfolgter Oxydation, die mehrere Stunden dauert, wird auf 25 ccm eingedampft, der geringe Manganhyperoxydniederschlag mit einem Körnchen Oxalsäure entfernt und unter Kühlung vorsichtig neutralisiert. Die Stickstoffbestimmung erfolgt in dem von Jolles modifizierten Knop-Wagnerschen Azotometer. Für je 5 ccm Milch fand Jolles 3,22—3,85 mg N-Rest = 2,6—3,1 ccm bei 0° und 760 mm Barometerstand.

*Bestimmung des Milchzuckers in der Milch;* von G. Patein[2]).

*Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Polarisation und Reduktion;* von A. Scheibe[3]).

*Laktosin, ein neues in der Milch vorhandenes Kohlenhydrat.* Nach Fr. Landolph[4]) enthält die Milch neben Milchzucker noch ein anderes Kohlenhydrat, welches Fehlingsche Lösung reduziert und sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht vergären läßt. Während man nämlich vermittels des Wildschen Polaristrobometers im Liter Milch und Kefir im Mittel 30—33 g Laktose findet, erhält man nach der üblichen Bestimmungsmethode mittels Fehlingscher Lösung 48 g Laktose im Liter. Dieses Mehr von 15 g kommt auf Rechnung des Laktosins zu stehen, welches optisch inaktiv ist und alkalische Kupferlösung fast in gleicher Stärke wie Glykose reduziert. Es ist dasselbe Kohlenhydrat, welches bei der Kefir- und Kumysbildung mit Hilfe der Kefirfermente die Fähigkeit, zu vergären, erhält und Alkohol in einer Menge von 1 % bildet. Ist der Alkoholgehalt größer, so rührt er von einem direkten Alkohol oder einem Glykosezusatze seitens der Fabrikanten her. Laktose gärt bekanntlich erst nach der Inversion im Wasserbade, wobei sie nach der bisher gültigen Anschauung in gärungsfähige Glykose und nicht gärungsfähige Galaktose sich spaltet. Nach Landolph ist das nicht richtig, sondern es entsteht nur eine völlig vergärbare Zuckerart. Diese invertierten Laktosinlösungen gären im konzentrierten

---

1) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 488. 2) Repert. Pharm. 1902, 289—292; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1903, 227. 3) Milch-Ztg. 1901, 113. 4) Nouv. rémèd. 1902, Octbr.

Zustande ausgezeichnet, selbst ohne Zusatz von Hefe. Die Frauenmilch enthält sogar 25 g und mehr Laktosin im Liter.

*Beitrag zur Kenntnis der Eiweißkörper der Kuhmilch;* von G. Simon[1]).

*Nachweis von Formaldehyd in der Milch;* von Manget und Marion[2]). Zum raschen Nachweise von Formaldehyd in der Milch soll man nach Angabe der Verfasser etwas Amidol oder Diamidophenol auf die Oberfläche der zu prüfenden Milch streuen: normale Milch zeigt hierbei nach einigen Minuten eine „lachsfarbige" Oberfläche, formaldehydhaltige Milch wird „zeisiggelb". Die Reaktion tritt noch sicher ein bei einem Formaldehydgehalt der Milch von 1 : 50000 und kann zur Prüfung auf Formaldehyd in allen Nahrungsmitteln dienen.

Zum *Nachweis von Formaldehyd* verwendet M. Riegel[3]) als Reagens nitrathaltige reine Schwefelsäure. Mischt man Milch mit derselben, so gibt Formalin enthaltende Milch eine violette bis dunkelblaurote Färbung, während reine Milch eine gelbliche bis hellbraune Färbung gibt.

*Der Nachweis von Saccharin in Milch* wird nach Formenti[4]) folgendermaßen ausgeführt: 100 ccm der zu untersuchenden Milch werden mit 1 ccm verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt, darauf noch warm von dem gebildeten Gerinnsel abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat von reiner Milch ist geschmacklos, während Saccharin und Zucker enthaltendes süß schmeckt. Setzt man dem Filtrate 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt wiederholt im Scheidetrichter mit 50 ccm Äther, der Petroläther enthält, aus, so wird als Verdunstungsrückstand nur Saccharin, das sich sowohl durch seinen Geschmack, als auch chemisch nachweisen läßt, erhalten. Auf diese Weise soll es möglich sein, noch 1 mg Saccharin in 100 ccm Milch durch den Geschmack nachzuweisen.

Der *Nachweis von künstlichen Farbstoffen in frischer und saurer Milch;* von M. Wynter Blyth[5]).

*Gefärbte Milch.* In neuerer Zeit soll in Altona häufiger der teilweise entrahmten Milch, um ihr bläuliches Aussehen zu verdecken, ein gelber Farbstoff hinzugesetzt werden. In einem Falle gelang es, einen Milchhändler in flagranti zu ertappen. Die Farbstofflösung bestand nach A. Reinsch[6]) aus einer stark alkalischen wässerigen Lösung eines gelben Teerfarbstoffes.

*Die Ursachen des Rübengeschmackes und Rübengeruches in der Milch und Butter;* von Th. Gruber[7]). In einer Butter, die zwecks Konservierung in einer schwachen Kochsalzlösung aufbewahrt wurde, beobachtete man das Auftreten des Rübengeruches. Dies veranlaßte das bakteriologische Laboratorium der Kieler Versuchsstation, die Angelegenheit näher zu verfolgen, und es gelang, ein Bakterium rein zu züchten, das der Butter einen

---

1) Ztschr. f physiol. Chemie 1901, 466—541. 2) Journ. Pharm. Chim. 1902, 532. 3) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1902, 369—370. 4) Boll. Chim. Farm. 5) Analyst 1902, 146—153; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 228. 6) Ber. d. städt. U.-A. Altona 1900 u. 1901.
7) Durch Zentrbl. f. Bakt. u. Parask. 1902, II. Abt., B. IX, 684.

Rübengeruch verlieh. Weiter ergaben die Versuche, daß die Intensität des Rübengeruches und -geschmackes durch einen Zusatz von gewissen Erdbakterien ganz bedeutend erhöht werden konnte. Ferner konnte noch festgestellt werden, daß die Senföle und senfölartigen Körper der Rüben keineswegs in irgend welchem Zusammenhange mit dem Auftreten des Rübengeruches stehen. Die Organismen — Pseudomonas Carotae —, welche den Rübengeruch erzeugen, gehören zur Gruppe der fluoreszierenden Bakterien; sie stellen eine bewegliche Bakterienart dar und bilden keine Sporen. Bei großer Hitze sind sie nicht lebensfähig; in der Milch bleiben sie jedoch erhalten und rufen alsdann durch ihre Vermehrung durchgreifende Zersetzungen der Milch hervor. Nach den Versuchen über ihre Widerstandsfähigkeit werden diese Organismen bei 80° in einer halben Stunde, bei 85° sofort abgetötet. Um diesen Milchfehler nicht auf die Butter zu übertragen, ist eine Pasteurisierung der Milch vorzunehmen, letztere ist dann möglichst niedrig abzukühlen, worauf eine kräftige Säuerung durch Reinkulturen zu erfolgen hat.

*Über ein neues Bakterium der seifigen Milch (Bacterium sapolacticum)*; von W. Eichholz[1]).

Zum *Färben von Magermilch*, um zu verhüten, daß dieselbe in betrügerischer Absicht zu Vollmilch zugesetzt wird, empfiehlt Herfeldt[2]) Fuchsin. Man löst 1 g Fuchsin unter Zuhilfenahme von etwas Alkohol in 1 Liter Wasser auf und setzt 1 ccm dieser Lösung auf 1 Liter Milch zu, wodurch die letztere eine rosarote Farbe annimmt und für Tiere jedenfalls ganz unschädlich ist.

*Beitrag zum Studium der medikamentösen Milchproduktion; die Eisenmilch*; von L Giordani[3]). An Tierversuchen stellte Verf. fest, daß die Menge des in die Milch übergehenden Eisens nach Injektionen mit zunehmender Dosis um das Doppelte, ja um das Fünffache und noch mehr vermehrt werden kann. Das Eisen findet sich nach solchen Injektionen als organische Verbindung in der Milch und kann dadurch resorbiert und assimiliert werden. Die Veränderungen, welche die verschiedenen Komponenten der Milch durch die Injektionen von Ferrum citricum erfahren, sind gänzlich ohne Belang. Die Menge der Milch wird durch die Injektionen allerdings etwas vermindert, die Tiere (Kaninchen und Ziegen) ertragen das Eisen aber sehr gut, vorausgesetzt, daß man allmählich und mit Ruhepausen bei den Injektionen vorgeht. — Verf. hat hiernach alle Hoffnung, daß es gelingen wird, eine Eisenmilch herzustellen, die besonders in der Kinderpraxis von Nutzen sein wird.

*Über die Zusammensetzung der Schafmilch;* von Trillat und Forestier[4]). Verfasser haben eine Anzahl von Schafmilchproben, die aus auf verschiedenen Weideplätzen der Causses gelegenen Meiereien entnommen waren, analysiert und folgende Werte erhalten:

(Tabelle s. folgende Seite.)

Die Acidität, welche durch $^1/_{10}$ Normalnatronlauge in Gegenwart von Phenolphthaleïn bestimmt wurde, ist zum großen Teil den Mineralsalzen zuzuschreiben. Wie man aus der vorstehenden Tabelle ersieht, unterscheidet sich die Schafmilch durch ihren hohen Extrakt- und Aschegehalt wesentlich von der Kuhmilch.

1) Zentralbl. Bacteriol. II. Abt. 1902, 631—33.
2) Milch-Ztg. 1902, 23.
3) Rev. mens. d. mal. de l'enfance 1902; durch Münch. med. Wchschr. 1902, 1977. 4) Compt. rend. 134, 1817—19.

| | Gebiet der Besse (Granitboden) | Gebiet von Esplas (Schiefer) | Gebiet von Roquefort (tonhaltiger Kalk) | Gebiet von La Cavalerie (Kalkboden) |
|---|---|---|---|---|
| Extrakt bei 100° | 20,03 % | 19,58 % | 18,90 % | 18,56 % |
| Butter . . . . | 7,40 „ | 7,42 „ | 6,98 „ | 7,18 „ |
| Laktose . . . | 5,37 „ | 5,35 „ | 5,53 „ | 5,26 „ |
| Kasein . . . . | 6,18 „ | 5,87 „ | 5,54 „ | 5,12 „ |
| Asche . . . . | 1,021 „ | 0,934 „ | 0,961 „ | 1,018 „ |
| Kalk . . . . | 0,247 „ | 0,256 „ | 0,250 „ | 0,238 „ |
| Acidität . . . | 3,7 | 3 | 2,66 | 2,8 |
| Zahl der Analysen | 8 | 8 | 10 | 9 |

*Die Bestimmung des Fettgehaltes der Eselinmilch*; von J. Rossmeisl [1]).

*Beiträge zur Kenntnis des Kaseïnogens der Eselinmilch*; von C. Storch [2]).

*Eine neue Reaktion der Menschenmilch*; von F. Moro und F. Hamburger [3]). Die neue Reaktion besteht darin, daß bei Zusatz eines Tropfens Menschenmilch zur Hydrocelenflüssigkeit entweder momentan oder nach einigen Minuten eine Gerinnung der letzteren Flüssigkeit auftritt, während dieses bei Zusatz von Kuhmilch nicht geschieht. Es ist in der Frauenmilch ein Fibrinferment vorhanden, das mit der fibrinogenen Substanz der Hydrocelenflüssigkeit die Gerinnung hervorruft.

*Studien über eine gegorene Milch, Le „Leben" d'Egypte*; von Eduard Rist und Joseph Khoury [4]). Unter dem Namen „Leben raïb" oder ganz einfach „Leben" ist im arabischen Orient eine besondere Art geronnener Milch bekannt, die unter der levantischen Bevölkerung allgemein benutzt wird. In Ägypten wird „Leben" aus Büffel-, Kuh- oder Ziegenmilch von jeder Familie hergestellt. Man kocht die Milch zunächst auf, läßt sie erkalten und setzt bei einer Temperatur von 40° C. etwas von altem Leben, Roba genannt, hinzu, um die Gärung einzuleiten. In 6 Stunden — im Winter etwas länger — ist das frische Getränk fertig. Es stellt dann eine geronnene, flockenreiche, weiße Masse dar, von eigentümlichem, angenehmem, süßlichem Geschmack und Geruch. Läßt man länger gären, so wird die Flüssigkeit immer saurer und nach 2 bis 3 Tagen ist sie ungenießbar. Wie die Verfasser nachweisen, ist im Leben Milchsäure und Alkohol vorhanden. Von Mikroorganismen sind ständig 5 Arten anwesend, von denen aber nur 2, der Streptobacillus Lebenis und der Diplococcus Lebenis. die Gerinnung der Milch bewirken. Die eingehende Untersuchung dieser Mikroorganismen zeigte, daß der Streptobacillus die weitere Aufgabe hat, die Milch für den Saccharomyces und das Mykoderma gärungsfähig zu machen, und daß die beiden letzteren die

1) Ztschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1901/2, 105—109; Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1903, 226.
2) Monatshefte f. Chemie 1902, 712—730.
3) Wien. klin. Wchschr. 1902, No. 5; durch Münch. med. Wchschr. 1902, 249.
4) Annal. de l'inst. Pasteur 1902, XVI, 65.

Abscheidung von Alkohol und wahrscheinlich auch außer anderen, weniger genau festzustellenden Komponenten die Entstehung des Aromas bewirken. Mit den Mikroorganismen des Kefirs teilen all diese Mikroorganismen die Eigenschaft, nur auf zuckerhaltigen Nährböden zu wachsen.

*Zusammensetzung und Nährwert der Backhaus-Milch*; von C. Hartung[1]).

*Konservieren von Milch.* Frische Milch wird im Vakuum unter beständigem Umrühren so lange eingedampft, bis die Masse nur noch etwa 30 % Wasser enthält. Sie bildet nun Brocken von der Größe einer Haselnuß; diese werden aus dem Kessel herausgenommen und so lange an der Luft getrocknet, bis nur etwa 14 % Wasser zurückbleiben. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Masse sich vollständig in siedendem Wasser auflösen läßt, indem die Lösung wieder eine Emulsion bildet. Das Fett tritt nämlich in Form kleiner Kügelchen auf, die aber von der eingetrockneten Milch umgeben sind, was zur Folge hat, daß das Fett vor der oxydierenden Wirkung der Luft geschützt wird. Doch muß man vermeiden, daß die Temperatur des Nachtrocknens nicht zu nahe an dem Schmelzpunkte des Butterfettes liegt. Die Masse ist sehr haltbar und verdirbt beim Aufbewahren nicht. Dän. Pat. 5114. Bücka, Hansen und Wimmer, Kopenhagen[2]).

*Pulverförmige Milch.* Nachdem schon vor Jahren durch die Zeitungen die Mitteilung verbreitet worden war, daß es Ekenberg endlich gelungen sei, ein wirklich brauchbares Verfahren zur Darstellung trockner Milch auszuarbeiten, gelangen neuerdings[3]) nähere Nachrichten hierüber in die Öffentlichkeit. Die Herstellung von Milch in Pulverform scheiterte bisher an der Unannehmlichkeit, daß das Caseïn in schwer- oder unlösliches Paracaseïn umgewandelt wird, was bewirkt, daß der Milchzucker und die Salze sich nur schwer wieder auflösen, wenn das Pulver aufs neue in Milch umgewandelt werden soll. Ekenberg hat nun eine Methode aufgefunden und einen Apparat konstruiert, mittelst dessen er diese Übelstände vermeiden kann. Den Apparat nennt er „einen kontinuierlichen Exsikkator", dessen Einrichtung jedoch nicht näher beschrieben wird. Bei einer Temperatur, die 40° C nicht übersteigt, kann in demselben die Milch zur Trockne eingedampft werden, ohne daß dies im Vacuum geschieht. Das erhaltene Milchpulver ist fein wie Mehl; zugleich wird der Geschmack und der Geruch der Milch so vollständig erhalten, daß man beurteilen kann, ob die Milch pasteurisiert oder gekocht gewesen ist. Will man wieder Milch aus dem Pulver herstellen, so gibt man Wasser dazu und erwärmt auf 60—70° C., d. h. auf eine Temperatur, die den Schmelzpunkt des Butterfettes übersteigt; nach dem Abkühlen kann die Milch ganz wie gewöhnliche Milch, ja selbst mit Lab behandelt werden. Durch eine besondere Behandlungsweise ist es ferner dem Verf gelungen, zu verhindern, daß das Pulver beim Aufbewahren in die unlösliche Modifikation übergeht; es wird nicht sauer und widersteht sehr gut der Einwirkung von Bakterien und Schimmelpilzen, sowie feuchter Luft und Temperaturerhöhungen. 10 Liter Milch geben ca 1 kg Milchpulver zum Preise von 75—80 Pf. Der Apparat ist bequem zu bedienen und kann leicht 10000 Liter Milch täglich behandeln. Eine Analyse des Pulvers aus abgerahmter Milch hat folgendes Ergebnis

1) Jahrb. f. Kinderheilk. 1901, 676—701; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 223. 2) Chem. Ztg. 1902, 1113.
3) Schwed. Tekn. Tidsskrift 1902, 32, 39; d. Chem. Ztg. 1902, Rep. 117.

geliefert: 36 % Eiweißstoffe, 49 % Milchzucker, 1 % Fett (bis 30 % bei Vollmilch), 7,5 % Salze, 6,5 % Wasser.

*Darstellung von Trockenmilch im Vacuum.* D. R.-P. No. 132434 von Nährmittel-Industrie G. m. b. H. in Quadrath b. Köln. Die Milch wird bei einer 38° C. nicht übersteigenden Temperatur im Vacuum eingedampft. Hierdurch wird das Austreten des Fettes aus der Trockenmilch verhindert und ein dauernd haltbares, nicht ranzig werdendes Präparat erhalten.

*Herstellung von Eiweißpräparaten aus Bruch.* Als Ausgangsmaterial dienen die aus Milch — zweckmäßig aus pasteurisierter, auf übliche Weise durch lösliche Kalksalze wieder labungsfähig gemachter Magermilch — durch Lab ausgefällten Eiweißstoffe. Dieses Labgerinnsel, der sogenannte Bruch, wird noch in der Molke auf etwa 56° erhitzt, sodann abgepreßt, zwischen Steinwalzen zerrieben und ihm in der Mischmaschine das Lösungsmittel innig beigemengt. Die Zurückführung des unlöslichen Labkaseïns, des Parakaseïns der Käsereien, in die ursprüngliche quellbare Form geschieht durch Zuführung kalkentziehender Mittel, insbesondere solcher Säuren, die eine spezifische Verwandtschaft zum Kalk haben und leicht lösliche Calciumsalze bilden. Als solche kommen u. a. in Betracht das sauere Kaseïn selbst, ferner Milchsäure, Milchzucker, anderer Zucker, Glyzerin, Phosphorsäure etc. Läßt man eine dieser Säuren für sich allein oder eine Mischung derselben in passender Menge auf das wasserunlösliche, körnige Labgerinnsel der Milch einwirken, so nimmt die spröde Masse beim Kneten eine plastische Beschaffenheit an und läßt sich bei Herstellung annähernd neutraler Reaktion sofort zu einer von Milch nach Geruch, Aussehen und Geschmack kaum unterscheidbaren Flüssigkeit aufschwemmen. Grundbedingung ist dabei, dem Bruche nur so geringe Säuremengen zuzuführen, daß das Endprodukt annähernd neutrale Reaktion zeigt. (D. R.-P. 134297. H. Lässig, Berlin.)

*Herstellung eines Nahrungsmittels aus Molke.* Sterilisieren und Eindampfen der Molke erfolgt nach Zusatz von Voll- oder Magermilch, welche das Gerinnen des in der Molke enthaltenen Eiweißes verhindert. D. R.-P. 134186. Friedr. Jos. Frhr. von Mering, Halle a. S.

*Milchmelasse* wird durch Vermengen des Eiweißes der Magermilch als feuchtes, griesartiges Pulver mit Melasse und eventuell trockenen Futtermitteln hergestellt und liefert eine pulverige etwa 20 % Wasser enthaltende Masse, die 15 % Proteïn, 5 % Amidosäuren, 2,5 % Fett, 20 % Zucker, 18 % Rohfaser, 5,7 % Asche und 10,7 % stickstofffreie Extraktstoffe hat. Fütterungsversuche fielen vorzüglich aus [1]).

## Käse.

*Beitrag zur Kenntnis der Labgerinnung*; von J. J. Ott de Vries und F. W. J. Boekhut [2]).

---

1) Chem. Ztg. 1902, 14. 2) Landw. Vers.-Stat. 1901, 222—239.

*Über die Milchgerinnung durch Lab*; von Ernst Fuld[1]).

*Vergleichende Studien über die Gerinnung des Kaseïns durch Lab und Laktoseserum*; von P. Ph. Müller[2]).

Untersuchungen über die *Stärke verschiedener Labpräparate* von R. Köhler[3]) ergaben, daß dieselben die für gewöhnlich geforderte Wirksamkeit in vielen Fällen nicht besitzen und deswegen eine öftere Kontrole, sowie die Forderung einer gewissen Garantie durchaus berechtigt sind.

*Über die Anwendung von Reinkulturen bei der Käsebereitung im allgemeinen und des Tyrogens im Speziellen*; von C. Happich[4]).

Weitere Versuche über die *Herstellung von Käsen aus erhitzter Milch* unter Zusatz von Chlorcalcium stellten mit gutem Erfolge H. Tiemann[5]), du Roi[6]), H. Conradi[7]) und J. Hittcher[8]) an.

*Über die Schätzung des durch Lab koagulierten Kaseïns bei der Käsebereitung;* von L. Lindet[9]). Aus dem Fettgehalt und dem spez. Gewichte der Vollmilch kann man nach Verf. vermittelst folgender Formel, $D_1 = \frac{100 . D - a . 940}{100 - a}$, das Litergewicht der fettfrei gedachten Magermilch feststellen, wobei das Litergewicht des Milchfettes = 940 angenommen ist, a ist der Fettgehalt der Milch, ausgedrückt in ccm in 100 ccm Milch, D das Litergewicht der Vollmilch. Alsdann bestimmt man das spez. Gewicht der Molke d. Aus 500 ccm Milch wird das Labgerinnsel unter denselben Bedingungen abgeschieden, wie bei der Käsebereitung. Aus dem Unterschied von $D_1$ und d läßt sich alsdann der Kaseïngehalt schätzen. Bei 6 verschiedenen Milchproben fand Verf. zwischen $D_1$ und d Unterschiede von 6,9—8,7 Densimetergrade und diesen entsprechend 24,0—29,7 g geronnenes Kaseïn im Liter. Die Veränderung des spez. Gewichtes und 1 Grad ist mithin gleichwertig einer Ausscheidung von im Mittel 3,5 g Kaseïn pro 1 Liter Milch. Bei der Käsebereitung kann man also aus dem Fettgehalt der Milch, dem Wassergehalt der hergestellten Erzeugnisse und aus der durch Lab niedergeschlagenen Kaseïnmenge die Ausbeute an Käsen schätzen.

*Untersuchungen über Enzyme im Käse;* von L. L. von Slyke, H. A. Harding und E. B. Hart[10]).

Bei der *Käsereifung* fand Walther F. Sutherst[11]) folgende chemische Veränderungen bei einer nicht näher bezeichneten Käseart:

---

1) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1902, 168—200; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 233. 2) Münch. med. Wochenschr. 1902, 272. 3) Molkerei-Ztg. 1902, 135. 4) Milch-Ztg. 1901, 676. 5) Ebenda 1901, 386—387. 6) Molkerei-Ztg. Berlin 1901, 313—315 u. 325—326. 7) Münch. med. Wochenschr. 1901, 175—178. 8) Molkerei-Ztg. Berlin 1901, 457—458. 9) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. 1902, 1061—1063. 10) New York Agric. Experim. Stat. 1901, Bull. No. 203, 215—244; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 236. 11) Journ. Soc. Chem. Industrie 1902, 219—221.

| | Wasser | Säure | Fett | Gesamt-stickstoff | Kaseïn und Albumin | Albumosen und Peptone | Amide | Ammoniak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10. Juli | 38,07 | 1,818 | 31,18 | 4,824 | — | — | — | — |
| 23. August | 37,36 | 1,246 | 32,08 | 4,916 | 2,203 | 1,586 | 1,120 | 0,007 |
| 16. Oktbr. | 36,54 | 1,116 | 33,06 | 5,021 | 1,850 | 1,288 | 1,848 | 0,025 |

*Einfluß des Labs auf die Käsereifung;* von S. M. Babcock, H. L. Russell und A. Vivian[1]).

*Über die Rolle des Milchzuckers bei der Käsereifung;* von Ed. v. Freudenreich[2]).

*Über die Reifung der Edamer Käse;* von F. W. J. Boekhut und J. J. Ott de Vries[3]).

*Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile des Emmenthaler Käses.* Untersuchungen im agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich hatten ergeben, daß das Fett des Emmenthaler Käses beim Reifen nur wenig verändert wird, dagegen erleidet die Eiweißsubstanz, das Parakaseïn, das den allergrößten Teil der stickstoffhaltigen Substanz der Käsemasse ausmacht, eine tiefgreifende Spaltung unter Bildung von Ammoniak, Aminosäuren und alkoholischen Eiweißsubstanzen (Kaseoglutin). Die Veränderung, die das Parakaseïn dabei erfährt, ist bei längerer Dauer des Reifungsprozesses in quantitativer Hinsicht eine recht beträchtliche. Unter den bei dieser Spaltung sich bildenden Stoffen konnten Leucin und Tyrosin nachgewiesen und das Vorhandensein von Phenylalanin wahrscheinlich gemacht werden. Da diese Aminosäuren die einzigen bei dem Zerfall des Parakaseïns auftretenden Spaltungsprodukte nicht sein konnten, nahmen E. Winterstein und J. Thöny[4]) die Arbeiten neuerdings auf. Sie wiesen neben Aminosäuren basische Produkte, Ammoniak, Histidin, Lysin, Pentamethylendiamin und Tetramethylendiamin nach, außerdem ist das Vorhandensein von Guanidin sehr wahrscheinlich.

*Salzsteinbildung und Gläslerbildung bei der Emmenthalerkäserei;* von R. Steinegger[5]). Die Salzsteine im Emmenthalerkäse bestehen nach Verf. teils aus Eiweißzersetzungsstoffen, teils aus stickstoffreicheren Körpern, und werden nach seiner Ansicht hauptsächlich in stark gereiftem Käse auftreten. Besonders in Käsen, welche hoch „gewärmt“ waren und längere Zeit „geheizt“ werden mußten, waren dieselben zu beobachten. Diese Käse enthielten stets weniger Milchzucker als normal hergestellter und hat Verf. versucht, den Einfluß des Milchzuckergehaltes auf die Reifung festzustellen. Bei Zusatz von 1 % Milchzucker zur Milch wurde der Käse jedoch schwach bitter und säuerlich und wies im Innern viele Spalten

1) Wisconsin Stat. Rept. 1900, 102—122; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 431. 2) Molkerei-Ztg. 1901, 542—44. 3) Centralbl. Bakteriol. II. Abth. 1901, 807—833. 4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, B. XXXII, 28. 5) Molkerei-Ztg. 1901, 567—568.

„Gläs" auf. Demnach ist sowohl ein zu wenig als ein zu viel an Milchzucker für die Käsereifung gefährlich.

*In Harzkäse* fand A. Reinsch[1]) eine ganz erhebliche Menge Kartoffelmehl. Auf die Angabe des Fabrikanten hin, daß dies handelsüblich sei, wurden 10 Proben angekauft, nur eine enthielt Kartoffelmehl.

*Über den Pecorino-Käse des Bezirkes von Siena;* von Ciro Papi[2]).

Eine *Neuerung in der Käsebereitung* betrifft die Herstellung von buntfarbigen Käsen, welche nach Karl Stier[3]) in der Weise hergestellt werden, daß die Milchteilmassen in verschiedenen Behältern gesondert gefärbt und bis zur Bruchreife vorbehandelt werden.

*Darstellung von reinem Kaseïn aus entrahmter Milch.* D. R.-P. No. 135350 von James Robinson Hatmaker in London. Das aus der Milch durch Schwefelsäure ausgefällte Produkt wird, nachdem es in bekannter Weise von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen worden ist, in Alkali gelöst und hierauf aus dieser Lösung das Kaseïn mittelst Essigsäure abgeschieden.

*Fettfreies Kaseïn aus Magermilch.* Magermilch enthält durchschnittlich 0,2—0,3 % Fett, das aus solcher Milch gewonnene Kaseïn 6—8 % Fett. Um letzteres zu entfernen, war bisher die Behandlung des Kaseïns mit Extraktionsmitteln erforderlich oder wiederholtes Auflösen in Alkalien und Fällen mit Säuren. Nach vorliegender Erfindung wird die Magermilch mit Alkali versetzt, durch Zentrifugieren das Fett ausgeschieden und hierauf durch Zusatz von Säuren das Kaseïn gefällt. Man versetzt z. B. 1000 l Magermilch mit 2—4 kg Natriumhydroxyd, das in Wasser gelöst ist, erwärmt auf 40—45° und zentrifugiert, bis sich kein Fett mehr abscheidet. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure das Kaseïn ausgeschieden u. s. w. D. R.-P. 135745. O. Mierisch, Dresden, und O. Eberhard, Ludwigslust i. M.

## Butter.

*Butter* darf nach einer Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 1. 7. 02 ab in Deutschland nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett oder in ungesalzenem Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, in gesalzenem Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält[4]).

*Der Wassergehalt der Butter* schwankte nach Tiemann[5]) in der Provinz Posen im Jahre 1900 zwischen 15,17 % und 8,4 %, er betrug im Mittel 10,99 %. Ein besonderer Einfluß der Jahreszeit auf den Wassergehalt der Butter konnte nach Untersuchungen

1) Ber. d. U.-A. Altona 1900 u. 1901, 12. 2) Staz. sperim. agrar. Ital. 1901, 929—951; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 238. 3) Milch-Ztg. 1902, 50. 4) Reichs.-Ges.-Bl. 1902, No. 12. 5) Chem.-Ztg. 1900, 821.

in den Jahren 1899 und 1900 nicht nachgewiesen werden, die größere oder geringere Geschicklichkeit des Meiers scheint hier allein ausschlaggebend zu sein.

Vergleichende Versuche über Untersuchungsmethoden zur schnellen *Ermittelung des Kochsalzgehaltes in Butter* wurden von Tiemann [1]) ausgeführt. Das einfachste, genaue Ergebnisse liefernde Verfahren besteht darin, daß 10 g Butter in einem Scheidetrichter mit 100 ccm warmen Wassers durchgeschüttelt und nach Ablassen der wässerigen Schicht noch mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen werden, worauf der Chlorgehalt der wässerigen Flüssigkeit bestimmt wird. In zweiter Linie kann das von Benedikt angegebene Verfahren gute Dienste leisten, nur ist dasselbe infolge der zur Verwendung kommenden Stearinsäure mit höheren Kosten verknüpft. 10 g Butter werden in einer Schale mit 10 g Stearinsäure, 50 ccm Wasser und einige Tropfen Salpetersäure bis zum Schmelzen der Fette erwärmt. Man läßt erkalten, hebt den Fettkuchen von der darunter stehenden Flüssigkeit ab und entfernt daran hängende Tropfen durch mehrmaliges Abspülen mit kaltem destillierten Wasser. Nach Vereinigung beider Flüssigkeiten wird filtriert und mit Silbernitrat gefällt. Die Resultate fielen hierbei etwas zu niedrig aus, die größte Differenz betrug 0,09 %. Weitere Versuche wurden angestellt, indem beim Auswaschen des ätherunlöslichen Rückstandes der Butter ein Hebertrichter angewandt wurde, wie er von Schrodt und Henzold für das Auswaschen der unlöslichen Fettsäuren der Butter angegeben worden ist. Es fanden sich hierbei Differenzen von 0,19 % gegenüber der Gewichtsanalyse.

*Studien über das Ranzigwerden der Butter;* von Orla Jensen [2]). In einer umfangreichen Arbeit hat Verf. die Ergebnisse seiner sorgfältigen Studien über das Ranzigwerden der Butter niedergelegt. Nach seinen Untersuchungen spielt die Luft eine direkte Rolle bei dem Verderben der Butter nur, wenn diese dem Sonnenlichte oder einer höheren Temperatur ausgesetzt ist. Die Butter wird dann oxydiert und bekommt dadurch einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, aber sie wird nicht ranzig. Ranzig wird die Butter nur durch die Einwirkung gewisser Mikroorganismen. Da diese alle luftbedürftig sind, schreitet das Ranzigwerden der Butter von außen nach innen ganz wie die Reifung der Weichkäse vor. Für das Konservieren der Butter ist es somit angezeigt, sie hermetisch zu verpacken oder ihr jedenfalls eine so geringe Oberfläche wie möglich zu geben, d. h. sie in großen Stücken aufzubewahren. Soll die Butter zum Zwecke des Kleinverkaufs in kleine Stück geformt werden, so ist die Würfelform wegen ihrer relativ kleinen Oberfläche den üblichen flachen Formen vorzuziehen. Die Mikroorganismen, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen das Ranzigwerden der Butter hervorrufen, sind Oidium Lactis, Cladosporium Butyri, Bacillus fluorescens liquefaciens und zuweilen auch Bacillus pro-

1) Chem.-Ztg. 1902, 620.
2) Zentrbl. f. Bakt. u. Parask. II. Abt. 1902, 11.

digiosus. Alle spalten sie das Butterfett. Die flüchtigen Fettsäuren werden anfänglich von den Bakterien und später durch das Zusammenwirken der zwei Schimmelpilze gebildet. Durch dieses Zusammenwirken entstehen auch die Buttersäureester. Mittels Kochsalzes kann man die Bildung von flüchtigen Fettsäuren und mittels Milchzuckers die Esterbildung einschränken. Ob man durch die vereinigte Wirkung dieser zwei Substanzen das Ranzigwerden ganz vermeiden könnte, wäre noch zu untersuchen. Bei dem häufigen Vorkommen von Bacillus fluorescens liquefaciens und Bacillus prodigiosus im Wasser ist anzunehmen, daß sie mit dem Wasser in die Butter gelangen. Da jedoch Bacillus fluorescens liquefaciens weit häufiger als Bacillus prodigiosus im Wasser anzutreffen ist, wird man ihn auch viel öfter in der Butter finden. Was Oidium Lactis und Cladosporium Butyri betrifft, so stammen sie, wie dies bei jeder Schimmelpilzinfektion der Fall ist, ohne Zweifel aus der Luft. In der Luft der Molkereien werden sie, jedenfalls Oidium Lactis, immer reichlich vorhanden sein. Um eine haltbare Butter herzustellen, muß man deshalb die Milch, den Rahm und die Butter so wenig wie möglich mit Wasser in Berührung bringen und der Luft aussetzen. Wie die Versuche zeigen, vermindert man durch Ansäuern des Rahms die Gefahr, die eine Wasserinfektion mit sich bringt, in bedeutendem Maße, doch muß man zu diesem Zwecke wirkliche Reinkulturen von Milchsäurefermenten verwenden, denn mit unreinen Säureweckern riskiert man, eine starke Schimmelpilzinfektion hervorzurufen. Durch Pasteurisierung des Rahms bei 85° zerstört man alle für die Haltbarkeit der Butter schädlichen Mikroorganismen; kühlt man aber nachher den Rahm ab, indem man ihn in dünner Schicht über den Kühlapparat bei unbehindertem Luftzutritt herabrinnen läßt und bewahrt ihn in offenen Gefäßen längere Zeit auf, so setzt man ihn einer Luftinfektion aus, und wäscht man ferner die Butter mit ungekochtem Wasser, so läuft man die Gefahr einer Wasserinfektion. Das ganze Pasteurisieren kann somit unter ungünstigen Verhältnissen vollständig illusorisch gemacht werden. Will man mit Sicherheit arbeiten, so wird es notwendig sein, den pasteurisierten Rahm in geschlossenen von sterilisierter (filtrierter) Luft durchströmten Kühlern abzukühlen, die Rahmtonne immer gut zugedeckt zu halten, und die Butter nur mit abgekochtem Wasser in Berührung kommen zu lassen. Zuletzt erinnert Verf. noch an die Ansteckungsgefahr durch das Verpackungsmaterial.

Butterfett ist gegen die *Wirkung des Sonnenlichtes* nach Wacker[1]) noch empfindlicher als die Butter selbst. Ganz kurze Zeit genügt, um eine einige mm dicke Schicht Butterfett in einen talgartigen Zustand zu versetzen, der einen chemischen Unterschied gegenüber einer gut ausgelassenen Butter, die vor Licht geschützt war, aber nicht aufweist. Durch Vermischen von an der Oberfläche durch die Einwirkung von Licht verändertes Butterfett mit dem unver-

1) Jahresbericht des chemischen Unters.-Amtes Ulm 1900—1902, 12—13.

änderten Fett durch Schmelzen bewirkt, daß in wenigen Tagen die ganze Masse einen talgartigen Geruch und Geschmack annimmt und schmutzigweiß wird.

*Über die Spaltung des Butterfettes durch Mikroorganismen* sind von Laxa[1]) Versuche angestellt worden. Als Nährboden, welcher neben großem Gehalte an Nährstoffen das Fett in fein verteilter Form enthält, wurde Käse verwendet. Es wurden drei Arten Milchsäurebakterien, zwei Tyrotrix-Arten, Bac. fluorescens liquefaciens und zwei aus Backsteinkäse isolierte Bacillen, Oidium lactis und Penicillium glaucum aus Gorgonzolakäse, ein Mucor aus schimmeligem Käse und eine Torula ähnliche Hefenart aus Backsteinkäse geprüft. Die Milchsäurebakterien und die Tyrotrixarten waren indifferent, alle anderen bewirkten Spaltung des Fettes. Diese Spaltung geht nicht bei allen Glyceriden des Butterfettes gleichmäßig vor sich. Bestimmend ist dabei die mit steigendem Molekulargewichte zunehmende Schädlichkeit der freien Fettsäuren für die Pilze und die leichtere Spaltbarkeit der Glyceride höherer Fettsäuren. Durch die Schimmelpilze werden die flüchtigen Fettsäuren weiter zerlegt. Bac. fluorescens liquefaciens spaltet die Glyceride sowohl der flüchtigen, als nichtflüchtigen Fettsäuren. Bei Penicillium und Mucor konnte die Ursache der Fettspaltung in der Gegenwart von Enzymen gefunden werden, die Monobutyrin und Butterfett spalten können. Das bei der Käsereifung entstehende Ammoniak ist bei Zimmertemperatur ohne Einfluß auf die Fettspaltung.

*Bittere Butter* entsteht nach O. Henzold[2]) bei Verwendung eisenoxydhaltigen Kochsalzes. Zur Vermeidung dieses Fehlers muß also das Salz auf etwaigen Eisenoxydgehalt geprüft werden.

*Einfluß der Rahmsterilisierung auf das Butterfett.* Tiemann[3]) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob es möglich wäre, Rahm längere Zeit als Stapelware aufzubewahren, derartigen Rahm zur Verbutterung zu bringen und dabei gute Butter zu gewinnen. Wie die Versuche lehrten, erleidet weder das Butterfett noch die Zusammensetzung der Butter als solche durch die Sterilisierung eine Veränderung. Die erhaltenen Zahlen zeigen normale Zusammensetzung der erzielten Butter.

*Bei der Untersuchung von Butter auf Tuberkelbacillen* fand W. Serbénski[4]) in einer von achtzehn Proben virulente Bacillen, während A. Aujeszky[5]) in drei von siebzehn Proben solche fand.

Untersuchungen über den *Einfluß von Schimmelwachstum auf die chemische Zusammensetzung von Margarine und Butter* von C. A. Crampton[6]) ergaben vor allem, daß die für gewöhnlich geltenden Konstanten für den Nachweis fremder Fette in Butter unzulässig sind, sobald Schimmelbildung eingetreten ist.

1) Chem.-Ztg. 1901, 358. 2) Milch-Ztg. 1902, 822—23. 3) Chem.-Ztg. 1902, 621. 4) Russky Wratsch. 1902, 1586. 5) Centralbl. Bakteriol. I. Abt. 1902, 132—134. 6) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 711—719; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 610.

Aus *Butteruntersuchungsergebnissen*, von einer großen Anzahl Untersuchungen herrührend, folgern J. Siedel und Hesse[1]), daß die Zusammensetzung der Butter auf deren Güte ohne Einfluß ist, wenn der Gehalt an irgend einem Stoffe, namentlich an Wasser und Salz gewisse Grenzen nicht überschreitet, bezw. das Wasser in der Butter nicht in abweichender Weise verteilt ist. Auch erscheint es als fraglich, ob die Zusammensetzung des Butterfettes auf die Güte der Butter von besonderem Einfluß ist.

Untersuchungen über *die Ursachen der wechselnden Zusammensetzung von Butter* führte J. van Rijn[2]) aus. Er zeigt, daß bei der Analyse derart abnorme Zahlen gefunden werden können, daß man wirklich glauben könnte, es läge eine verfälschte Butter vor. Die Zahl der Butterproben mit einer niedrigeren Sättigungszahl der flüchtigen Fettsäuren als 25 vermehrte sich vom September bis Oktober von 52,1 bis 79,1 %, das Gegenteil war der Fall von Oktober bis Dezember. Am wenigsten charakteristisch sind die Werte, welche für das spezifische Gewicht der Butter gefunden wurden. Die Jodzahl ging von Anfang bis zu Ende der Versuchsperiode fast regelmäßig zurück, desgleichen die Refraktometerzahl. Das Gesamtergebnis der Arbeit zeigt von neuem die Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Größe der Fälschung einer Butter in Prozenten anzugeben, so lange der Weg ausgeschlossen ist, durch die Untersuchung einer zweifellos echten Probe derselben Herkunft die Zusammensetzung des ursprünglichen ungefälschten Produktes kennen zu lernen.

*Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Beschaffenheit des Butterfettes aus der Milch einzelner Kühe;* von P. Behrend und H. Wolfs[3]).

*Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren;* von P. Vieth[4]). Verf. veröffentlicht in einer langen Abhandlung die bis Ende 1900 gefundenen Ergebnisse seiner Erhebungen über die Zusammensetzung von Butterfett einiger Molkereien, in Fortsetzung seiner früheren Beobachtungen[5]). Verf. kommt zu dem Resultate, daß niedrige Reichert-Meisslsche Zahlen in manchen Gegenden nicht die Ausnahme, sondern die Regel bilden. In England und auch im nördlichen Teile der Provinz Hannover treten zu Zeiten niedrige Reichert-Meisslsche Zahlen regelmäßig auf. Dieselben erreichen ihren Höhepunkt in den Frühjahrsmonaten, dann fallen sie ziemlich stetig bis zum niedrigsten Stand im Oktober oder November, steigen dann sehr schnell bis etwa auf den Jahresdurchschnitt und allmählich weiter. Die Ursachen, welche die erwähnten Veränderungen in der Zusammensetzung des Butterfettes veranlassen, sind in verschiedenen Verhältnissen, wie in der Rasse der Tiere, in deren Fütterung und Haltung und in dem Verlauf

---

1) Molkerei-Ztg. Berlin, 1902, 822—823.
2) Landw. Versuchsstat. 1901, 347.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 689—719.
4) Milch.-Ztg. 1901, 177. 5) dies. Ber. 1900, 530.

der Laktationsperiode zu suchen. Wie weit die einzelnen Einflüsse bestimmend auf den Gehalt des Butterfettes an Verbindungen der flüchtigen Fettsäuren einwirken oder wie weit ein Zusammenwirken verschiedener Einflüsse in Frage kommt, möchte Verf. bis jetzt noch nicht endgiltig entscheiden.

An einer Reihe von *holländischen und französischen Butterproben* stellte A. Pagnoul[1]) fest, daß die holländischen einen wesentlich niedrigeren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren besitzen.

*Bericht über die Zusammensetzung der niederländischen Butter;* von Henri Coudon und Eugène Rousseaux[2]).

*Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung des Milchfettes;* von B. Sjollema[3]). Die zu bestimmten Jahreszeiten an niederländischer Butter beobachteten niedrigen Reichert-Meisslsche Zahlen sind nach den Versuchen des Verf. wesentlich auf die Fütterung zurückzuführen. Namentlich Zucker hat einen hervorragenden Einfluß auf die Zunahme der flüchtigen Fettsäuren im Milchfett.

*Untersuchungen über das Fett von norwegischer Meiereibutter;* von F. Werenskiold, S. Hals und H. Gregg[4]).

*Neue Beobachtungen über die Zusammensetzung der Butter;* von A. Pagnoul[5]). Von einer Reihe von Butterproben sowie von verschiedenen zur Butterfälschung in Betracht kommenden Fetten und Ölen teilt Verf. die Ergebnisse seiner Untersuchungen mit und ist der Meinung, daß man durch ausgedehnte Untersuchungen vielleicht dazu kommen wird, für Butter aus verschiedenen Gegenden Grenzwerte aufzustellen.

*Beitrag zur Prüfung der Butter und Fette;* von A. Reychler[6]). Verf. hat bei einer Reihe von Fetten die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren bestimmt, indem er das Destillat nicht filtrierte, sondern in einem konischen Gefäß mit 50 ccm Alkohol überschichtete und mit diesem kräftig durchschüttelte. Er erhielt eine homogene, schwach opalisierende Flüssigkeit, die er in üblicher Weise titrierte. In der nachstehenden Tabelle finden sich in der Kolonne I die Werte für die gesamten flüchtigen Säuren, in der Kolonne II diejenigen für die flüchtigen, wasserlöslichen Säuren und in der Kolonne III die Verhältniszahlen zwischen II und I.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Butter | 32,4 | 29,36 | 0,91 |
| Kokosbutter | 22,7 | 7,4 | 0,33 |
| Gemisch: 79,4 Butter, 20,6 Kokosbutter | 31,4 | 24,4 | 0,78 |
| Butter | 32,0 | 28,6 | 0,89 |
| Kokosbutter | 22,2 | 7,2 | 0.32 |

1) Bull. Assoc. Chim. Sucrer. et Distill. 1901/2, 414—418.
2) Annal. Scienc. Agronom. 1901, II 1—7. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 374. 3) Proc. Roy. Acad. Amsterdam 1902, 746—756.
4) Sonderabdr. aus Beretning om Statens kemiske Kontrolstation i Kristiania 1901. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 118.
5) Annal. Scienc. Agronom. 1901, 7. 62—76. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 375.
6) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 25, 142—144.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Gemisch I: 75 Oleomargarine, 25 Neutralfett . . | 1,50 | 0,83 | 0,55 |
| Gemisch II: 50 Gemisch I, 50 Kokosbutter . . . | 12,45 | 5,6 | 0,45 |
| Gemisch III: 19,75 Gemisch II, 80,25 Butter . . | 28,6 | 24,3 | 0,85. |

Man bemerkt, daß die Verhältniszahl III mit der Natur des Fettes beträchtlich schwankt. Für die Butter erreicht sie 0,90, d. h. auf 100 Mol. flüchtiger Fettsäuren kommen 90 Mol. flüchtige, wasserlösliche Säuren, für die Kokusbutter sinkt die Zahl auf 0,32, für Oleomargarine und Neutralfett liegt sie in der Mitte zwischen diesen beiden Zahlen. — Es wäre zu wünschen, daß diese Bestimmungen weiter ausgedehnt würden, z. B. auf das Sesam- und Baumwollsamenöl, damit man beurteilen kann, welchen Wert die sub I und III aufgeführten Zahlen für die Praxis haben.

*Erfahrungen über die refraktometrische Prüfung von Butter und über ein neues Spezialthermometer zum Butterrefraktometer*; von Ed. Baier [1]).

*Die unverseifbare Substanz des Milchfettes*; von Arthur Kirsten [2]).

*Zur schnellen Bestimmung von Borsäure in Butter* empfehlen H. Droop-Richmond und J. B. P. Harrison [3]) folgende Methode: Man wägt 25 g Butter in ein Becherglas und setzt 25 ccm einer Lösung von 6 g Milchzucker und 4 ccm N. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser hinzu. Man stellt das Ganze in einen Trockenschrank bis zum Schmelzen des Fettes, rührt gut um, läßt den wäßrigen Teil ganz absitzen und pipettiert 20 ccm davon ab. Hierzu setzt man einige Tropfen Phenolphtaleïn, erwärmt zum Sieden und titriert mit $^1/_2$ N-Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung. Darauf gibt man 12 ccm Glycerin hinzu und titriert abermals bis zur Rotfärbung. Die Differenz zwischen beiden Titrationen, vermindert um die Menge Alkali, welche für die 12 ccm Glycerin nötig sind, und multipliziert mit 0,0368 gibt die Menge der in den 20 ccm enthaltenen Borsäure, und diese Zahl, multipliziert mit $\frac{100 + \text{Wassergehalt der Butter}}{20}$ ergibt den Prozentgehalt der Butter an Borsäure. Bei normalem Wassergehalt kann man denselben zu 13 einsetzen.

*Über die Trennung von Naturbutter und Margarine.* Von Camille Deguide [4]). Das Verfahren des Verfassers gründet sich auf die Beobachtung, daß sich reine Butter in entrahmter Milch bei einer Temperatur von 37,5° C. mit Leichtigkeit emulsionsartig verteilt, während Margarine in gröberen Partikeln abgeschieden wird und sich immer auf der Oberfläche der entrahmten Milch ansammelt. Zur Trennung von Butter und Margarine benutzt man ein Gefäß von 1100 ccm Inhalt, in welches man ein passendes, kleineres mit einem Siebboden aus Kupferdraht (0,8 mm

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1145.
2) Ebenda 833—856. 3) Analyst 1902, 179—182.
4) Journ. Pharm. Chim. 1902, 372.

Maschenweite) versehenes Gefäß einstellt. Man bringt 1000 ccm entrahmte Milch in den Apparat und 10 g der zu untersuchenden Butter in das innere Gefäß, stellt das Ganze in ein Wasserbad, erwärmt auf 37,5° C., wobei man Butter und Milch mit einem Thermometer langsam anrührt. Man läßt die Mischung eine halbe Minute lang bei dieser Temperatur stehen und hebt dann das innere Gefäß heraus. Die Butter geht in die Milch, die Margarine bezw. die fremden Fette bleiben auf dem Sieb und können dann nach dem Waschen mit kaltem Wasser näher charakterisiert werden. Von obigem Verfahren beansprucht Crispo [1]) die Priorität, da er bereits vor sechs Jahren diesbezügliche Versuche angestellt habe.

*Wirkung des Futters auf die Zusammensetzung der Milch und des Butterfettes, sowie auf die Konsistenz der Butter*; von J. B. Lindsey [2]).

*Beitrag zur Margarinefrage*; von F. Utz [3]). Auf Grund einer Reihe von Untersuchungen, welche bezweckten, die Frage zu beantworten, ob bei Sesamkuchenfütterung der Tiere, die aus der Milch derselben hergestellte Butter die Baudouinsche Reaktion gibt oder nicht, kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß der die Baudouinsche und Soltsien'sche Reaktion verursachende Stoff des Sesamöles in das Milchfett übergehen kann. Die Reichert-Meisslsche Zahl, sowie die Refraktion werden bei Verfütterung von 2 Pfd. Sesamkuchen pro Kopf und pro Tag nicht beeinflußt.

*Über Butteruntersuchung*; von A. Kickton [4]). Falls Reaktionen auf Sesamöl und Baumwollensamenöl negativ ausfallen, kann man nach Verf. trotz niedriger Reichert-Meissl'sche Zahl, bis zu 20, noch annehmen, daß unverfälschte Butter vorliegt. Jedoch ist die Untersuchung des Unverseifbaren in solchen Fällen sehr zu empfehlen.

Zum *Nachweis des Sesamöles* werden folgende Reagentien und Reaktionen empfohlen: I. 2 g vanadinsaures Ammon, 50 ccm Wasser, 100 ccm Schwefelsäure. Das Reagens gibt beim Schütteln mit Sesamöl eine intensiv blaue Färbung, welche nach und nach in schwarz mit grünlichem Schimmer übergeht. II. 2 ccm Öl, 2 ccm mit Resorcin gesättigtes Benzin und 2 ccm absolut wasserhelle Salpetersäure (1,38) werden geschüttelt. Bei Sesamöl wird die Ölschicht sofort violettblau und die Säureschicht blaugrün gefärbt. Die Grünfärbung der Säure ist für Sesamöl charakteristisch. III. 100 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Wasser, 10 ccm Formaldehyd (ca. 40 %). Mit Sesamöl gibt das Reagens eine Emulsion von schwarzblauer Farbe, mit Olivenöl, Baumöl u. s. w. gibt dasselbe mehr oder minder Gelbfärbung. IV. Cavalli's Reaktion. Man bringt ohne zu mischen gleiche Teile des Öles mit einem

1) Annal. chim. analyt. 1902, 340.
2) Massachusetts. Stat. Rep. 1900, 14—33. 1901, 162—168. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1133; 1903, 609.
3) Chem. Ztg. 1902, 730—32.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 458.

Gemisch von 3 Teilen Salzsäure und 2 Teilen Salpetersäure zusammen, wobei Rotfärbung eintritt. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 10 % [1]).

*Über die Sesamöl-Reaktion in gefärbter Butter;* von Franz Lauterwald [2]).

*Zum Nachweis des Sesamöles* mittelst der Baudouin'schen oder Soltsienschen Reaktion macht Utz [3]) darauf aufmerksam, daß durch längeres Erhitzen der Fette auf höhere Temperaturen der Körper, welcher jenen Reaktionen zu Grunde liegt, zerstört wird, und daß dann der Nachweis des Sesamöles in Gemischen nicht gelingen kann. Diesem Umstande schreibt Verf. auch die Schuld für die abweichenden Resultate zu, die die verschiedenen Forscher bei ihren Untersuchungen über den Übergang von Sesamöl in die Butter bezw. in das Milchfett bei Fütterung von Sesamkuchen erhalten haben.

*Spektroskopische und chemische Untersuchungen über die Halphen'sche Reaktion und ihren Wert für Butteruntersuchungen;* von B. Sjollema und J. E. Tulleken [4]) ergaben, daß die bei der Halphenschen Reaktion auftretenden Farbstoffe dieselben sind für Baumwollensamenöl und für Butter, welche bei Fütterung mit Baumwollensamenmehl gewonnen wird.

*Über den Nachweis von Margarine in Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe;* von A. Bömer [5]). Aus der sehr ausführlichen Arbeit des Verf. ergibt sich, daß die Phytosterinacetatprobe eine sehr gute Methode ist, Pflanzenfette im Butterfette nachzuweisen. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

*Herstellung von Margarine unter Zusatz eines aus Naturbutter gewonnenen Gemisches flüchtiger Fettsäuren.* Um der Margarine das Aroma und den Geschmack der natürlichen Kuhbutter zu erteilen, setzt man ihr ein fettsäurehaltiges Produkt zu, welches in der Weise erhalten wird, daß man Butter verseift, aus der erhaltenen Seife die Fettsäuren in Freiheit setzt und nun durch Destillation im Vakuum oder luftverdünnten Raume bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 60°) das der Margarine zuzusetzende Säuregemisch abdestilliert. Der Zusatz dieser flüchtigen Fettsäuren erfolgt nach Emulgierung der Fette mit Milch. Die Margarine soll sich Monate lang halten, da keine zersetzbaren Glyzeride zugegen sind. D. R.-P. 128729. M. Poppe, Bielefeld.

*Margarine, die beim Braten das der Naturbutter eigentümliche Brat-Aroma entwickelt.* Bei der Fabrikation von Margarine, welche beim Braten den der Naturbutter eigentümlichen Brat-Geruch entwickelt, verwendet man Milch, die einen Zusatz von Cholesterin oder Cholesterinestern erhalten hat. D. R.-P. 127376. J. Sprinz-Breslau.

---

1) Pharm. Centralh. 1902, 167.
2) Milch-Ztg. 1902, 788—789. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 611. 3) Chem. Ztg. 1902, 309.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 914.
5) Ebenda 1018—1035.

Den *Wassergehalt der Margarine* fanden A. Reinsch und F. Bolm [1]) in einer Probe zu 18,3 %. Nach Ansicht der Verff. müßte der Wassergehalt, der für Butter 16 % nicht übersteigen darf, auch für butterähnliche Zubereitungen nicht höher sein, zumal normal hergestellte Margarine nicht über 12 % Wasser enthält.

*Kokosfetthaltige Margarinesorten* beobachteten A. Beythien und W. Stauss [2]) bei der Untersuchung einer Reihe Margarineproben. Diese zeigten eine überaus niedrige Refraktionsdifferenz, zwischen + 2,00 und + 3,60, und ihr Gehalt an flüchtigen Fettsäuren entsprach hohen Reichert-Meisslschen Zahlen von 4,3—5,5. Die Menge des Kokosfettzusatzes betrug etwa 30—40 %. Von 27 untersuchten Marken zeigten 5 dieses abnorme Verhalten und scheint dieser Zusatz wenig gemacht zu werden, voraussichtlich, weil derselbe noch gewisse Nachteile namentlich für die Haltbarkeit der Margarine besitzt.

*Borsäurebestimmung in Margarine.* A. Beythien [3]) gibt nachstehende einfache und empfehlenswerte Methode der Borsäurebestimmung in der Margarine an. 50 bis 100 g Margarine werden in einem weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen, mit 50 g heissem Wasser versetzt und nach dem Verschliessen der Flasche mit einem Kautschukstopfen mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sobald teilweise Schichtentrennung stattgefunden hat, filtriert man den noch heißen Inhalt des Kolbens durch ein trockenes Papierfilter und kühlt die meist ziemlich klar durchlaufende wässerige Lösung auf Zimmertemperatur ab. Ein aliquoter Teil des Filtrates — meist kann man 40 ccm verwenden — wird mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator neutralisiert und darauf nach Zusatz von 25 ccm Glycerin zu Ende titriert. Gleichzeitig wird der Titer der Lauge durch einen unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit bekannten Borsäuremengen angestellten blinden Versuch ermittelt. Für die Praxis genügt es, wenn man den Wassergehalt der Margarine als durchschnittlich zu 10 % annimmt und demnach die Berechnung des aliquoten Teiles auf 55 ccm bezw. bei Anwendung von 100 g Margarine auf 60 ccm umrechnet.

In vegetabilischer *Nußbutter* bestimmte M. Mansfeld [4]) 1,83 % Wasser, 2,28 % Asche, 56,32 % Fett, 31,62 % Stickstoffsubstanz und 7,95 % sonstige N-freie Extraktstoffe.

*Ein als Butteröl* für 40 Pf. das Pfund angebotene Ware hatte nach F. Utz [5]) ein spezifisches Gewicht von 0,902, Refraktion bei 15° 1,4742, Jodzahl 106,4, Schmelzpunkt der Fettsäuren 36,5. Das Produkt war Baumwollsamenöl.

---

1) Jahresbr. d. Unters.-Amtes Altona 1902, 16.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, 856.
3) Ebenda 764 4) Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1901, 1093.
5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 45.

## Eier.

*Der Eisengehalt des Hühnereies.* Da von K. Aufsberg Fütterung von Hühnern mit einem Eisenpräparat zur Erzielung eisenhaltiger Eier empfohlen worden war, untersuchte C. Hartung[1]), ob durch eine ein Jahr lang fortgesetzte Zugabe von Ferricitrat zum Futter eine Erhöhung des Eisengehaltes der Eier bewirkt werde. Jedes Versuchshuhn erhielt täglich im Normalfutter etwa 13 mg, während der Dauer der Eisendarreichung dagegen etwa 22 mg Eisenoxyd. Die chemische Untersuchung der Eier ergab, daß der mittlere Eisengehalt der „Eiseneier" (7,35 mg $Fe_2O_3$ in 100 g wasserhaltiger Eisubstanz) zwar höher war, als der mittlere Eisengehalt der Normaleier (4,40 mg Eisenoxyd in 100 g Ei), sich aber nicht über den maximalen Eisengehalt gewöhnlicher Hühnereier (7,5 mg $Fe_2O_3$ in 100 g Ei) erhob. Der Effekt der Eisenfütterung ist also jedenfalls unbedeutend und Hartung kommt zu dem Schluß: Der Eisengehalt der „Eiseneier" ist im Verhältnis zu ihrem Preise ein so geringer, daß dieselben durchaus nicht geeignet sind, in der Therapie eine Rolle zu spielen. Auch Loges und Pingel[2]) kommen bei ihren Versuchen, durch Fütterung der Hühner mit eisenhaltiger Nahrung eisenhaltige Eier zu erzielen, zu ganz ähnlichen Resultaten.

*Das Verderben von Hühnereiern bei Aufbewahrung in Holzasche;* von H. Swoboda[3]). Hühnereier, die 3 Monate in frischer Holzasche aufbewahrt worden waren, zeigten folgende Zersetzungserscheinungen. Das rohe Ei ließ sich mit Leichtigkeit aus der brüchigen Schale lösen und machte bei oberflächlicher Betrachtung den Eindruck eines hartgekochten Eies, wogegen allerdings die noch bestehende Durchsichtigkeit des erstarrten Eiweißes sprach. Das Goldschlägerhäutchen erschien völlig eingetrocknet und wie pergamentiert, das Eidotter war ebenso wie das Eiweiß völlig fest und erstarrt. Die Oberfläche des ausgelösten Eies roch unverkennbar laugenhaft und bläute intensiv rotes Lackmuspapier. Der Geschmack des rohen erstarrten Eies war in keiner Weise verändert, wohl aber machten sich beim Kochen der Eier weitgehende Zersetzungen durch das vorhandene Alkali bemerkbar, die sich durch Braunfärbung, üblen Geruch und Geschmack kennzeichneten. Die Untersuchung der Asche dieser Eier ergab, daß die Eier aus der Holzasche eine bedeutende Menge kohlensaueres und schwefelsaueres Kalium aufgenommen hatten.

*Konservierung von Nahrungsmitteln, insbesondere von Eiern.* Die Konservierung geschieht durch Überziehen mit eingedickter Sulfitcelluloseablauge. Die Lauge wird vor der Benutzung eingekocht, um die flüchtigen Schwefelverbindungen zu entfernen. In die eingedickte Flüssigkeit werden dann die zu konservierenden Nahrungsmittel, besonders Äpfel, Birnen, Eier u. s. w. eingetaucht, wodurch sie mit einem dünnen Überzuge versehen werden. Vor dem Gebrauch kann letzterer durch Abspülen mit Wasser entfernt werden. D. R.-P. 129326 B. Bache-Wiig, Bon bei Christiania.

*Das Eierkonservierungsmittel „Hyper-Samphire"* besteht nach E. Jenkins[4]) aus 71,35 % Kochsalz, 9,58 % salicylsauerem Natron, 6,6 % Salicylsäure, 1,10 % Natriumbisulfit, 4,75 % Natriumsulfit, 2,34 % Natriumsulfat, 3,27 % Calciumsulfat und 1,01 % Wasser.

---

1) Ztschr. Biolog. 43. 195. 2) Sächs. landw. Ztschr. 1900, 409—411.
3) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 483. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 211.

## Fette und Öle.

*Zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Fetten* sind bereits eine große Anzahl von Methoden angegeben worden, die nach Shukoff [1]) höchst willkürlich und selten den theoretischen Bedingungen entsprechend sind, während es an Versuchen fehlt, die in der physikalischen Chemie gebräuchlichen Methoden in die Fettchemie zu übertragen. Er empfiehlt deshalb die Verwendung des Apparates von Eykmann, der aus einem 3 cm weiten und 11 cm hohen zylindrischen Gefäße besteht, das in ein äußeres, 5 cm weites Gefäß eingeschmolzen ist. Zwischen beiden Gefäßen ist eine Crookessche Leere hergestellt worden. Das Gefäß wird mit einem Korkstopfen, in dem ein in $^1/_5$ ° geteiltes Thermometer befestigt ist, geschlossen. Etwa 5 ° oberhalb der Erstarrungstemperatur beginnt man, den Apparat kräftig umzuschütteln und hört mit Schütteln auf, wenn der Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. In den meisten Fällen braucht man jedoch den Dewarschen Vakuummantel nicht, sondern kann sich mit zwei in einander gesteckten Glasgefäßen, die durch Korkstopfen verbunden werden, behelfen. Die erhaltenen Resultate decken sich mit den nach der Methode von Wolfbauer erhaltenen und sind 0,3 bis 0,7 ° C. höher als nach der Methode von Dalican. Für niedrigschmelzende, bei Zimmertemperatur nicht erstarrende Körper hat Schtschawinsky einen Apparat konstruiert, der eine Vereinfachung des Beckmannschen Apparates vorstellt. Das innere Gefäß ist wieder 3 cm weit und 11 cm lang; es wird von einem etwas weiteren umschlossen. Ein größeres Kühlgefäß nimmt den ganzen Apparat auf, der noch mit Rührern im Kühlgefäß und im innersten Gefäße ausgestattet ist, da hier nicht geschüttelt werden kann. Zu genauen Bestimmungen darf die Kühlflüssigkeit nicht tiefer als 2—3 ° unter der Erstarrungstemperatur der untersuchten Substanz abgekühlt sein.

Eine Methode zur *Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Wachsarten* empfiehlt J. Jachzel [2]). Er überzieht ein Schrotkorn gleichmäßig mit dem betreffenden Fett und bringt dieses in ein enges Röhrchen, dessen Durchmesser den Durchmesser des Schrotkorns um ein weniges übertrifft, jedoch nur soviel, daß das mit Fett überzogene Schrotkorn hängen bleibt. Durch eine geeignete Vorrichtung zur Erwärmung wird nun der Schmelzpunkt in der Weise festgestellt, daß das Thermometer in dem Moment abgelesen wird, wo das Schrotkorn aus dem Röhrchen fällt.

*Ein Verfahren zum Entsäuern und Klären von Fetten*, namentlich von Kokosöl; von Jüssen [3]), soll die Verseifung von Neutralfett bei der Behandlung mit Kalkmilch und die schnelle Klärung des Öles bewirken. Durch verdünnte Laugen wird selbst bei 100 ° C. das Neutralfett schwer verseift, wenn die Kalkmilch in äußerst feiner Verteilung in das Öl eingeführt wird, während die

1) Chem.-Ztg. 1901, 1111. 2) Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 1902, 125—126. 3) Chem.-Ztg. 1901, 1164.

freien Fettsäuren augenblicklich neutralisiert werden. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines Dampfstrahlzerstäubers, da ein Luftgebläse die Kalkmilch zu sehr trocknet. Nach beendeter Einführung der Kalkmilch wird dann die Masse sofort entwässert, um das Öl von der Kalkseife zu trennen. Die Entwässerung erfolgt unter gleichzeitiger Klärung des Öles durch Einblasen von Luft in die noch heiße Masse.

*Brechungsindices von Salatölen;* von L. M. Tolmann und L. S. Munson[1]).

*Fettzersetzung durch Mikroorganismen.* Karl Schreiber[2]) hat einige Bakterien auf ihre Tätigkeit hin, Fett zu zersetzen, unter verschiedenen Versuchsbedingungen geprüft und im Anschlusse daran speziell der Frage, ob auch Anaeroben an der Fettzersetzung beteiligt sind, seine Aufmerksamkeit zugewandt. Nach ihm ist reines Fett für sich allein kein Nährboden für Mikroorganismen. Eine Anzahl von Bakterien, die im Boden und auch sonst in der Natur vorkommen, vermag Fett bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nährmaterial und Sauersoff, besonders energisch bei Bindung der entstehenden Säuren durch kohlensauren Kalk, nicht nur zu spalten, sondern auch zu zerstören. Dieser Prozeß geht am schnellsten vor sich bei feinster Verteilung des Fettes in Emulsionen. Äußere Umstände, die das Wachstum der betreffenden Bakterien beeinflussen (Temperatur, Sauerstoffmangel, Bestrahlung), alterieren höchst wahrscheinlich in gleichem Sinne auch ihre fettzerstörende Tätigkeit; jedenfalls ist die Größe der Fettzersetzung bei derselben Spezies von mannigfachen accidentellen Einflüssen abhängig. Eine Reihe von Schimmelpilzen vermag ebenfalls Fett zu spalten und zu zerstören, und zwar übt die sauere Reaktion des Nährbodens keinen störenden Einfluß auf die Energie der Fettzersetzung aus. Die fettzersetzende Tätigkeit der genannten Mikroorganismen ist an die Lebenstätigkeit der letzteren gebunden. Sie ist durchaus an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden. Im Zustande der Anaerobiose tritt höchstens eine geringe Spaltung der Fette, nicht aber eine Zerstörung derselben ein.

*Neue Farbreaktionen fetter Öle* beschrieb Kreis[3]). Bei Versuchen, in der Bellierschen Reaktion (Öl, salpetrigsäurefreie Salpetersäure und eine gesättigte Lösung von Resorcin in Benzol werden zusammen geschüttelt) das Resorcin durch andere Phenole zu ersetzen, fand er, daß man mit Phloroglucin Reaktionen erhält, wenn man nicht mit einer kalt gesättigten benzolischen Lösung, sondern mit warmer benzolischer Lösung oder ätherischer Lösung oder mit Phloroglucin in Substanz operiert. Die schönsten Resultate erhält man mit einer 1 Prom. enthaltenden ätherischen Lösung. Zur Ausführung der abgeänderten Bellierschen Reaktion werden gleiche Volumina salpetrigsäurefreie Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht, Öl und ätherische Phloroglucinlösung in einem Reagensglase übereinandergeschichtet und gut durchgeschüttelt, dann treten mit Arachisöl, Sesamöl, Cottonöl, Nußöl, Pfirsichkernöl, Rizinusöl u. a. prächtige intensiv himbeerrote Färbungen ein. Führt man die Reaktion so aus, daß man in ein Reagensglas 0,05 g Phloroglucin, 3—5 Tropfen Sesamöl und ebensoviel Salpetersäure bringt, so färbt sich das Öl beim Schütteln rot, die Säure intensiv grün-

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 754; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 619. 2) Arch. f. Hygien. 1902, B. XXXVI, 328.
3) Chem.-Ztg. 1902, 897.

blau. Beim Zusatz von Äther färbt sich dieser violett, und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser wird der Äther rotbraun, das Wasser tiefblau gefärbt. Man kann auch das Sesamöl mit der vierfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnen, zu 2 ccm davon 0,1 g Phloroglucin und etwa 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) geben und tüchtig umschütteln. Es tritt eine intensiv grünblaue Färbung ein, die sich mit Wasser ausschütteln läßt. Mit Resorcin in Substanz und Sesamöl erhält man auf diese Weise ähnliche Färbungen, die aber auf Zusatz von Äther oder Wasser rasch verblassen. Diese Reaktion tritt ebenso wie die von Bellier bei altem Öl nicht immer ein. Solche geben aber, mit frischem Sesamöl und Salzsäure von 1,19 spez. Gew. geschüttelt, die bei alten Sesamölen eintretende Grünfärbung. Hervorzuheben ist noch, daß die Reaktion die einzige Farbreaktion zur Erkennung von Arachisöl in Gemischen ist. Weiterhin fand Verf.[1]) noch folgende Reaktionen. Gebleichtes Sesamöl, das die Bishopsche Reaktion (d. h. starke Grünfärbung beim Schütteln mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,19) gab, mit Salzsäure und einer kalt gesättigten benzolischen Resorcinlösung oder einer ätherischen Phloroglucinlösung schüttelte, prachtvolle beständige Violett- bezw. Rotfärbungen der Salzsäure, die sich beim Zusatz von Wasser nicht veränderten und Anilinfarbstofflösungen glichen. Die gleichen Reaktionen erhielt Verfasser auch bei gebleichtem Olivenöl, Arachisöl, Sesamöl. Cottonöl, Mohnöl, Nußöl und bei zwei Proben talgig gewordener Butter, während die frischen Öle die Reaktion nicht geben. Sie ist also zur Erkennung von gebleichten Ölen wertvoll.

Als scharfen *Indikator zur Titration dunkeler Fette* empfiehlt J. Freundlich[2]) das Alkaliblau II/0 LA der Höchster Farbwerke. Für jede Titration benutzt man 10 ccm einer 2 %igen Lösung des Farbstoffes in 96 %igem Alkohol. Bei Anwendung von Phenolphthaleïn ist der Endpunkt der Reaktion nur schwierig oder überhaupt nicht zu erkennen.

Über die *Temperaturreaktion von Ölen mit Schwefelsäure (Maumenésche Probe);* von H. C. Shermann, J. L. Danziger und L. Kohnstamm[3]). Verff. schlagen vor eine Säure von 89 bis 90 % zu verwenden. Die Reaktion verläuft mit einer solchen gleichmäßiger, die sekundäre Reaktion, wie $SO_2$-Entwicklung u. s. w. treten nur in sehr geringem Maße auf und ein Verdünnen mit verhältnismäßig unwirksamen Ölen ist nicht nötig, wodurch es ermöglicht wird, trocknende und nicht trocknende unter gleichen Bedingungen zu prüfen und somit Vergleichswerte zu erhalten.

*Ueber das Vorkommen gemischter Fettsäure-Glyzeride im tierischen Fette;* von W. Hansen[4]).

*Weitere Untersuchungen über gemischte Glyzeride in natürlichen Fetten, III.*; von D. Holde[5]).

1) Chem.-Ztg. 1902, 1014. 2) Österr. Chem.-Ztg. 1901, 441. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 266—273. 4) Arch. Hyg. 1902, 1—16; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 366. 5) Mitteil. Königl. Techn. Versuchsanst. Berlin 1902, 62—66; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 906.

*Ueber synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glyzerinester fetter Säuren;* von Ferdinand Guth[1]).

Mit der *Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Fettsäureglyzeride* beschäftigte sich J. Klimont[2]) und fand, daß bei einem Druck von 10 Atmosphären eine Reihe von den untersuchten Fetten — Japanwachs, Kokosfett, Kerntalg, Preßtalg, Kakaobutter, Oliven-, Sesam-, Kotton- und Leinöl — Kokosfett und teilweise auch Japanwachs eine viel geringere Zersetzungsfähigkeit aufwiesen als die anderen Fette. Der Unterschied verschwindet aber vollständig bei einem Drucke von 15 Atmosphären.

*Über den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette und Öle;* von P. Schestakoff[3]).

*Über den Charakter der freien Fettsäure* stellte E. A. Lesch[4]) Untersuchungen an. Nach diesen geht das Ranzigwerden der Butter und des Schweinefettes im Sinne der Bildung freier Fettsäure unter gleichen Verhältnissen bedeutend energischer vor sich als beim Sonnenblumen- und Mandelöl. Dies ergibt sich aus der Menge der freien Fettsäuren: Säurezahl der Butter 41,4, des Schweinefettes 21,4, des Sonnenblumenöles 7,8, des Mandelöles 8,1. Das Ranzigwerden der Butter bei einer Temperatur von 50° geht anfangs sehr energisch vor sich, später aber nicht schneller als durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und des Sonnenlichtes bei Zimmertemperatur. Während beim Ranzigwerden der Butter hauptsächlich stark riechende Produkte auftreten, unterscheidet sich derselbe Prozeß bei flüchtigen, fetten Ölen dadurch, daß viel weniger flüchtige und riechende, dagegen scharf und brenzlich schmeckende Stoffe auftraten. Die Vermehrung des Gewichts des ranzigen Fettes ist sehr gering, desgl. die Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren, während sich die Menge der freien nicht flüchtigen Fettsäuren bedeutend vergrößert.

Zur *Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der festen Fettsäuren* empfiehlt L. Philippe[5]) die Köttstorfersche Verseifungszahl in folgender Ausführung: Man bringt genau 0,3 g Fettsäure in einen Erlenmeyerschen Kolben und fügt 40 ccm $^1/_{20}$ n. alkohol. Kalilauge hinzu, kocht $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und titriert mit $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure zurück. Zur Kontrolle mache man zwei Bestimmungen mit verschiedener Erhitzungsdauer.

*Über das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren von Fetten;* von M. Tortelli und A. Pergami[6]).

*Der Gehalt an flüssigen Fettsäuren in einigen Fetten und Ölen und ihre Jodzahl;* von N. J. Lane[7]).

*Zur quantitativen Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren;* von D. Holde[8]).

1) Ztschr. Biolog. 1902, 78—110; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 608. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1269—1270.
3) Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 1902, 180 u. 203. 4) Dissert. Petersburg; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 108. 5) Annal. chim. analyt. 1902, 447—450. 6) Chem. Rev. Fett u. Harzind. 1902, 182 u. 204; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 905. 7) Journ. Soc. Chem.-Industr. 1901, 1083; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1138.
8) Apoth.-Ztg. 1902, 462.

*Zur Bestimmung der Ätherzahl bei Untersuchung von Fetten.* J. Freundlich[1]) gibt nachstehende etwas abgeänderte Methode der Bestimmung der Ätherzahl an, welche man zur Kontrolle der Verseifungs- und Säurezahl bei Fetten zweckmäßig anwendet. Die alkoholische Lösung des Fettes wird mit $^1/_2$normal wässeriger Kalilauge neutralisiert und dieselbe dann zur Trockne verdampft, worauf man erst die Verseifung mit 25 ccm $^1/_2$normal alkoholischer Kalilauge in der üblichen Weise vornimmt. Auf diese Weise wird vermieden, daß ein Teil des Neutralfettes der Verseifung entgeht.

*Um den Titer der v. Hüblschen Jodlösung beständiger zu machen,* schlägt Kitt[2]) vor, die Jodlösung vor dem Gebrauche etwa eine Stunde am Rückflußkühler zu kochen. Dadurch tritt eine beträchtliche Abnahme des Jodgehaltes ein, die sonst erst in längerem Zeitraume erfolgt, es bleibt aber dann der Jodgehalt lange Zeit beständig. Eine solche Lösung hatte innerhalb eines Jahres nur 3,7 % an Jodgehalt verloren. Mit einer solchen Jodlösung, die in 50 ccm 0,42282 g Jod enthielt, bestimmte Verf. die Jodzahl einer Leinölprobe zu 163,2 und 164,5, die nach dem v. Hüblschen Verfahren die Jodzahl 166,3 und 163,5 ergeben hatte. Die Übereinstimmung ist als gut zu bezeichnen.

*Jodchloridessigsäure zur Bestimmung der Jodzahl.* Trotz aller Einwände, welche von verschiedenen Seiten gegen die Anwendung der seinerzeit von J. A. Wijs empfohlenen Jodchloridessigsäure zur Jodzahlbestimmung erhoben worden sind, empfiehlt der Autor jener Methode dieselbe von neuem als zuverlässig und einfach[3]). Das notwendige Reagens stellt man sich wie folgt dar: In 1 l Eisessig löst man etwa 9 g Chlorjod ($JCl_3$), pipettiert von dieser Lösung 5 ccm ab, fügt zu diesen einige Kubikcentimeter 10 %iger Jodkaliumlösung und 25—30 ccm Wasser und titriert mit $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung und Stärkekleister. Zu der ursprünglichen Lösung gibt man etwa 10 g feingeriebenes trocknes Jod und schüttelt, bis der größte Teil desselben aufgelöst ist. Darauf pipettiert man nochmals 5 ccm ab und titriert wie vorher. Ist der Titer noch nicht $1^1/_2$ Mal so groß wie derjenige der ersten Titration, dann muß noch weiter geschüttelt und von neuem geprüft werden. Hat er dann die erwähnte Höhe erreicht oder ist er schon etwas höher, so wird filtriert und wenn nötig soviel Essigsäure zugefügt, daß 5 ccm der Flüssigkeit etwa 10 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat entsprechen. Die so erhaltene Flüssigkeit hält sich in dunklen Flaschen an einem kühlen Orte lange Zeit unverändert. Zur Jodzahlbestimmung löst man die abgewogene Menge Fett oder Öl in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (der gleich wie die Essigsäure keine oxydierbaren Substanzen enthalten darf), fügt 25 ccm der Jodchloridessigsäure zu, schwenkt zur besseren Mischung um und läßt je nach Art des zu untersuchenden Fettes eine gewisse Zeit lang unter Abschluß des direkten Sonnenlichtes ruhig stehen. Die Ein-

---

1) Österr. Chem.-Ztg. 1901, No. 20. 2) Chem.-Ztg. 1902, 554.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 29; d. Pharm. Ztg. 1902, 609.

wirkungsdauer soll sein für 0,2—0,22 g Mandelöl 20 Minuten, 0,6—0,8 g Kakaoöl 15 Minuten, 0,1—0,12 g Leinöl 1 Stunde, 0,22—0,25 g Olivenöl 15 Minuten, 0,21—0,24 g Rizinusöl 15 Minuten, 0,15—0,18 g Sesamöl 25 Minuten und für 0,3—0,34 g Schweinefett 15 Minuten. Darauf werden zu der Mischung 100 ccm Wasser und 10 ccm 10%iger Jodkaliumlösung gegeben. Schließlich titriert man mit 1/10 Thiosulfat und Stärkelösung. In gleicher Weise wird die Stärke der gebrauchten JCl-Essigsäure bestimmt.

Die Methode von Wijs zur *Bestimmung der Jodzahl* ist nach T. F. Harvey[1]) wegen der Beständigkeit der Lösungen, schneller Ausführbarkeit u. s. w. der Hüblschen vorzuziehen. Sehr wichtig ist dabei die Verwendung von 99%igem Eisessig. Die Dauer der Einwirkung erwies sich als bedeutungslos, ebenso waren auftretende Ausscheidungen ohne Einfluß auf die Jodzahl, ebenso spielte die Temperatur bei der Bestimmung der letzteren keine wesentliche Rolle. Versuche mit Brom an Stelle von Jod ergaben, daß hier die Mischung träger vor sich geht und niedrigere Werte erhalten werden.

*Vergleich der Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl der Öle;* von F. W. Hunt[2]).

*Bildung und Natur der bei der Hüblschen Reaktion mit ungesättigten Säuren entstehenden freien Fettsäuren;* von Harry Ingle[3]).

*Ein Vergleich zwischen den Jod- und Bromzahlen verschiedener Öle;* von H. F. Vulté und Lily Logan[4]).

*Weitere Mitteilungen über die Bromabsorption von Ölen;* von Parker C. Mc. Ilhiney[5]).

*Ueber Hexabromide von Glyzeriden und Fettsäuren;* von J. Walker und G. Harburton[6]). Verff. haben die Hexabromide verschiedener Glyzeride und Fettsäuren nach dem Verfahren von Hehner und Mitchell[7]) dargestellt und von einer Reihe von Ölen die prozentige Ausbeute angegeben.

*Analyse der Öle;* von A. Cutolo[8]). Verf. empfiehlt für die Untersuchung der Öle eine Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), in welcher 1 g Gelatine auf 100 ccm gelöst wird. Zur Prüfung der Öle werden 1 ccm des Reagenses mit 5 ccm Öl bis zum Sieden erwärmt und nach Beendigung der Reaktion abgekühlt. Dabei wird das Öl zuerst hell, färbt sich dann allmählich und verwandelt sich beim Erkalten in eine weiche, nach einiger Zeit hart werdende Masse. Alle tierischen Öle geben eine starke Färbung. Gemische von Olivenöl mit anderen Ölen, auch solche mit nur 5% Baumwollensamen- oder Sesamöl ließen diese sehr deutlich erkennen, jedoch

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 1437—1439. 2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1902, 454—456; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 369. 3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1902, 587—595; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 369. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 156; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 217. 5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 1109; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 620.
6) Analyst 1902, 287. 7) dies. Bericht 1899, 603.
8) Rev. intern. falsif. 1901, 146—148.

werden bei hohem Säuregehalt der Öle die Reaktionen zweifelhaft. Olivenöl, Mandelöl und Nußöl zeigten in frischem Zustande die charakteristische Färbung, nach einigen Monaten eine starke der Baumwollensamenöl- oder Sesamölreaktion ähnliche Färbung.

*Der Chemismus der Halphenschen Reaktion auf Cottonöl* ist nach den Untersuchungen Raikows [1]) analog den Veränderungen, welche Aldehyd- und Ketonverbindungen unter Einfluß des freien Schwefels erleiden. Dies kann in zwei Richtungen geschehen, indem die entstehenden Sulfoaldehyde und Sulfoketone entweder in schwefelhaltige Verbindungen mit Nebenbildung von Schwefelwasserstoff übergehen oder sich unter Regenerierung des Schwefels zu schwefelfreien Komplexen kondensieren. Die Entstehung von Schwefelwasserstoff bei der Halphenschen Reaktion wurde vom Verf. nachgewiesen. Es gelang aber nicht, durch eine geringe Menge Schwefel eine größere Menge Cottonöl gegen die Halphensche Reaktion inaktiv zu machen, während eine genügende Menge Schwefel volle Passivität des Öles hervorbringt. Daraus kann geschlossen werden, daß die Veränderungen nur in der ersten Richtung eintreten. Die Versuche ließen auch schließen, daß die Menge der aktiven Substanz im Cottonöle keine sehr geringe sei.

*Zur Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamenöl.* P. Soltsien modifizierte s. Z. die Halphensche Reaktion in der Weise, daß er sie nur bei der Temperatur des Wasserbades ausführte unter Anwendung eines Rückflußsteigrohres; auch ließ er den Amylalkohol fort. Neuerdings verwendet er [2]) Öl oder Fett mit 20 % einer 1%igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und ungefähr halb soviel Amylalkohol, wie das Volumen dieses Gemisches beträgt. Man braucht dann nicht so lange zu kochen, auch kann die Reaktion bei ganz geringem Gehalt des Fettes an Cottonöl ohne Amylalkohol ausbleiben. Da die Einwirkung des Lichtes auf die Reaktion auch nicht aufgeklärt ist, empfiehlt S., zwei Parallelversuche anzustellen und den einen zu beenden, wenn man eine deutliche Reaktion erhalten hat, worauf das Glas vor Licht geschützt aufbewahrt wird, den anderen aber fortzusetzen, da die Reaktion mit längerem Kochen sich noch verstärken kann. Proben [3]) von Rohfett amerikanischer Schweine, die mit Baumwollsamenmehl gefüttert worden waren, gaben sehr starke Reaktion nach Halphen. Die Proben waren mit amtlichem Siegel in Amerika verschlossen worden.

Bei der *Anwendung der Becchischen Reaktion bei Olivenöl* verfährt L. M. Tolman [4]) folgendermaßen: 25 ccm des zu untersuchenden Öles werden mit 25 ccm Alkohol (95%ig) gelinde erwärmt und kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen gießt man soviel als möglich von dem überstehenden Alkohol ab und wäscht den Rückstand mit 2%iger Salpetersäure und dann mit Wasser. Auf diese Weise behandeltes Baumwollensamenöl reagierte unver-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 10. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 25.
3) Ebenda 1901, 89. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 397—398.

ändert stark, während Olivenöle, welche vor der Behandlung Braunfärbung gaben, nach derselben keinerlei Reduktionserscheinungen zeigten.

*Die Becchische Reaktion auf Baumwollensamenöl* beruht nach A. H. Gill und Ch. H. Dennison [1]) nicht auf dem Vorhandensein eines aldehydartigen Körpers, sondern eines im Öl enthaltenen schwefelhaltigen Körpers.

*Eine neue Reaktion des Cholesterins* wurde von Ed. Hirschsohn [2]) mitgeteilt. Dieselbe besteht darin, daß selbst sehr geringe Mengen Cholesterin beim Erwärmen mit einer Mischung aus 9 T. Trichloressigsäure und 1 T. Wasser eine schön rote, schwach fluoreszierende Flüssigkeit geben. Die Färbung wird in etwa 1/4 Stunde himbeerrot, nach 12 Stunden violett und nach 24 Stunden blau. Schneller tritt die Reaktion ein, wenn gleichzeitig Salzsäure zugegen ist, z. B. mit einer Mischung aus 9 T. Trichloressigsäure und 1 T. Salzsäure (spez. Gew. 1,12).

*Beiträge zur Kenntnis des Sitosterins;* von E. Ritter [3]).

*Ueber den Lecithingehalt der Fette;* von H. Jäckle [4]).

*Ueber russische Öle und Fette;* von A. A. Shukoff [5]).

Um nachzuweisen, ob ein höherer Schmelzpunkt eines sonst normalen *Schweinefettes* durch Wassergehalt hervorgerufen sein kann, wurde im Helfenberger Laboratorium durch Verreiben gutes wasserfreies Schweineschmalz mit 4, 8 und 12 % Wasser vermischt, durch Ausstechen wurden mit diesem Schweinefett Kapillaren gefüllt. Das Fett begann bei 43° C. sehr langsam trübe zu schmelzen, stieg aber erst bei 46° C. in die Höhe, und zwar bei allen drei verschiedenen Proben mit demselben Resultat [6]).

*Eine hohe Jodzahl des Schweinefettes* beobachtete Mansfeld [7]). Das Fett stammte von serbischen Schweinen, die mit ölhaltigen Samen gemästet worden waren. Die Jodzahl des Fettes betrug 72, die Refraktometerzahl 52 bei 40°, Reaktion auf Pflanzenfette = 0.

*Die Jodzahl des amerikanischen Schweineschmalzes* wird nach den Reichsvereinbarungen zu 46—64 angegeben; nach dem D. A.-B. IV soll Adeps eine Jodzahl zwischen 46 und 66 zeigen. Diese Angaben erscheinen nach Mitteilungen von Kayser [8]) nicht gerechtfertigt, da echte Schweineschmalze amerikanischen Ursprungs mit höheren Jodzahlen nicht zu den Seltenheiten gehören. Es dürfte daher geboten erscheinen, bis auf weiteres von der Feststellung einer oberen Jodzahl für Schweineschmalz bei dessen Beurteilung abzusehen und sich bei letzterer auf die sonstigen durch die Untersuchung erhaltenen Feststellungen zu beschränken.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 397—398. 2) Pharm. Centralh. 1902, 357. 3) Ztschr. physiol. Chem. 1901/2, 461—480. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 1062—1077. 5) Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie 1901, 229 u. 250; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 465. 6) Helfenb. Annal. 1901. 7) Ztschr. d. Allg. österr. A.-V. 1902, 1155. 8) Ztschr. f. öff. Chem. 1902, No. 21; d. Pharm. Ztg. 1902, 965.

Die höhere Jodzahl, die gelegentlich für amerikanisches Schweineschmalz gefunden worden ist, wird u. a. dadurch erklärt, daß in Amerika mehr Speckabfälle zur Schmalzdarstellung verwendet werden, die in Deutschland bei der Wurstfabrikation verarbeitet werden. Das Speckschmalz liefert eine höhere Jodzahl. Diese Verhältnisse werden bei der amtlichen Untersuchung des Schmalzes berücksichtigt werden müssen.

Über *zwei interessante Schweinefette* berichtete H. Kreis [1]). Der Speck eines Schweines fiel im Schlachthaus dadurch auf, daß er sehr bald hart wurde. Bei der sofort ausgeführten mikroskopischen Untersuchung zeigten sich die Zellen ganz mit Fettkristallen erfüllt, während bei gewöhnlichem Speck selbst nach mehreren Tagen keine oder nur vereinzelte Kristalle sich zeigen. Die Jodzahl war 49,7. Ein anderes Fett zeigte folgende Zahlen: Spez. Gew. 0,862 (bei 100°), Refraktion 53 (bei 40°), Jodzahl 77,3. Die Beschaffenheit war weich, Geruch und Geschmack normal, Pflanzenfette nicht nachweisbar. Das Fett war aus Speck und Schmer von halbwild lebenden sog. Wald- oder Eichelschweinen bereitet.

*Speck-Öl oder Lard oil* wird nach Lewkowitsch [2]) erhalten, indem man eine geringere Sorte Schweinefett, das sogenannte „prime steam lard" mit der hydraulischen Presse auspreßt. Es bildet eine fast farblose, geruchlose Flüssigkeit von süßem Geschmacke, die bei + 10° fest wird. Seine Dichte beträgt bei + 14° C. 0,916, bei 100° 0,8626; seine Refraktometeranzeige im Zeissschen Apparate bei + 40° beträgt 52°. Die kritische Lösungstemperatur (im offenen Rohre) 75°. Erwärmung (beim Vermischen von 50 g Öl mit 10 ccm Schwefelsäure von 1,88 Dichte) 47°. Jodzahl (nach Bellier) 73. Verseifungszahl (nach Koettstorfer) 193. Die festen Fettsäuren sind zu 97,4 % vorhanden; flüssige Säuren gar nicht. Die ersteren schmelzen bei 35° und werden bei 31° fest; ihre Refraktometeranzeige beträgt 41—40°, ihre Dichte 0,885. Durch Einwirken der Dämpfe salpetriger Säure erstarrt es in kurzer Zeit zu einem harten, ziemlich weißen Kuchen. Specköl besitzt also viele Eigenschaften, die den Speiseölen, insbesondere dem Olivenöl nahe kommen.

*Merolin*, ein englisches Speisefett, enthält nach M. Mansfeld [3]) 74 % Fett (wahrscheinlich Hammeltalg), 2 % Mineralstoffe und 24 % Maisstärke.

Infolge verminderter Einfuhr von amerikanischem Schweinefett wurden als *Speisefette* Mischungen von Kottonöl mit Rindstalg oder Imitation von Nierenfett mit Kottonölstearin von F. Schaffer [4]) beobachtet. Zur Auffindung solcher Mischungen leistet nach Verf. die Kristallisationsprobe aus konz. Ätherlösung im Eisschranke gute Dienste.

Zwei als *Cottolene* bezeichnete Speisefette, die als ein Gemenge von Baumwollensamenöl und Talg anzusprechen waren, besaßen

1) Jahresber. des kanton. chem. Unters.-A. Basel-Stadt 1902, 9.
2) d. Pharm. Centralh. 1902, 510. 3) Ztschr. d. Allg. österr. A.-V. 1901, 1098. 4) Ber. d. Kantonschemikers des Kantons Bern 1902, 4.

nach H. Schlegel[1]) eine Verseifungszahl 198—199, Reichert-Meisslsche Zahl 0,4—0,5, Jodzahl 86,5—95,0 und gaben starke Reaktionen nach Bechi und Halphen.

*Über die Zusammensetzung von Oleum Cacao;* von J. Klimont[2]). Die Bestandteile des in der Kakaobohne enthaltenen Fettes hat Verf. von neuem studiert. Die Ergebnisse seiner Arbeit liefern den unzweifelhaften Beweis, daß das Oleum Cacao in Abweichung von der bisherigen Ansicht kein Gemenge von Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn ist, sondern daß es vielmehr Tristearin und Tripalmitin nur accessorisch, dem Wesen nach jedoch ein gemischtes Stearin-Palmitin-Ölsäureglyzerid nebst anderen gemischten Glyzeriden niedrigerer molekularer Fettsäuren mit Ölsäure verbunden enthält. Diese Erkenntnis schließt sich denjenigen von Blith und Robertson, Bell, Heise, Henriques und Kühne und neuerdings von Holde und Stange an, nach welchen in der Natur die gemischten Glyzeride häufiger, als man früher annahm, vorkommen.

*Über Fette, die in Schokolade statt Kakaobutter eingeführt werden,* berichtete Wauters[3]). Das beste Lösungsmittel für die Fette ist Tetrachlorkohlenstoff. Der Schmelzpunkt der Surrogate für Kakaobutter ist derselbe wie bei dieser. Die Refraktometerzahl (Abbé-Zeiss) bei 40°, die bei Kakaobutter etwa 46° ist, ist für fremde Fette nur 34—35°. Die Reichert-Meisslsche Zahl, nur 0,2—0,3 ccm n/10 Natronlauge für Kakaobutter, schwankt von 6,4—11,4 ccm für die aus Kokosbutter extrahierten Fette. Die flüchtigen Fettsäuren, die in Wasser unlöslich und in Alkohol löslich sind und nach des Verf. Methode bestimmt werden[4]), befinden sich in großer Menge in der natürlichen Kokosbutter, während sie in Kakaobutter nicht vorkommen. Diese Säuren waren in zwei Surrogaten beinahe vollständig verschwunden, sie waren durch ein besonderes Verfahren daraus entfernt worden. Die kritische Lösungstemperatur in Alkohol vom spez. Gew. 0,7948 in offener Röhre nach Crismer gibt rasche und genaue Resultate. Diese Zahl, die durch Auspressen oder Auflösen gewonnene Kakaobutter 77—79° ist, fällt auf 31—34° bei fremden, aus Kokosbutter ausgezogenen Fetten; ein Zusatz von 20% dieser letzteren läßt die kritische Lösungstemperatur auf ungefähr 64° sinken. Es ist sehr wichtig, das spezifische Gewicht des Alkohols sehr genau zu bestimmen. Um Kakaobutter zu prüfen, muß man beinahe absosoluten Alkohol anwenden, sonst könnte die kritische Temperatur in offener Röhre nicht bestimmt werden.

*Der Einfluß von anderen Fetten auf die Eigenschaften von Kakaobutter;* von P. van der Wielen[5]). Die zumeist angewandten Verfälschungsmittel von Kakaobutter sind: Olivenöl, festes Paraffin, Rinderfett, Wachs, Kokosöl und Stearinsäure. Verf. hat,

1) Jahresber. d. städt. U.-Amtes Nürnberg 1901, 38. 2) Mnth. f. Chem. 1902, 51. 3) Chem.-Ztg. 1902, 311. 4) dies. Ber. 1901, 495. 5) Pharm. Weekbl. 1902, No. 26; d. Apoth.-Ztg. 1902, 515.

um die Veränderungen, welche diese Stoffe an der Kakaobutter bewirken, festzustellen, unzweifelhaft reine Kakaobutter mit 10% dieser Stoffe zusammengeschmolzen und die mit vier Sorten reiner Ware erhaltenen Resultate in einer Tabelle verglichen.

*Eine als Kakaobutter S oder auch Pflanzenbutter* bezeichnete Probe Fett erwies sich bei der Untersuchung nach G. Posetto[1]) als ein Gemisch von Kokosöl (etwa 70—75%) und Japanwachs (etwa 25—30%), das wohl gar kein Kakaoöl enthielt. Der Schmelzpunkt des Fettes betrug 34—35,5°. Die Probe wurde mit 95%igem Alkohol gekocht, und die Konstanten (Schmelzpunkt, Jod-, Verseifungszahl etc.) der dabei sich abscheidenden, in Alkohol verschieden löslichen zwei Fette bestimmt.

Von *Candlenußöl (Bankulnußöl)* stellte J. Leukowitsch[2]) die Konstanten fest und fand: spez. Gew. = 0,925—0,9265, Verseifungszahl 192,6, Hehnersche Zahl 95,5, Jodzahl 163,7, Refraktionskonstante bei 25° 76,0, bei 20° 78,5, Acetylzahl = 9,8 und Oxyfettsäuren (unlöslich in Petroläther) 0,21%. Die entschälten Nüsse lieferten 58,6% Öl (durch Extraktion gewonnen).

*Ueber das Capocköl;* von L. Philippi[3]).

*Über einige Cottonöle des Handels;* von J. B. Weems und H. N. Grellenberg[4]).

*Die Jodzahl des Dorschlebertrans;* von J. J. A. Wijs[5]).

*Über die feste Säure im Öle von Elaeococca vernicia;* von L. Maquenne[6]). Verf. hat die von Cloez entdeckten und Elaeomargarin- und Elaeostearinsäure genannten Säuren einem erneuten Studium unterzogen. Die Elaeomargarinsäure schmilzt bei 48° und wird durch Schwefelkohlenstoff in die bei 71° schmelzende Elaeostearinsäure umgewandelt, was auf die Wirkung des im Schwefelkohlenstoff gelösten freien Schwefels zurückzuführen ist. Ebenso wirkt Jod. Salpetrige Säure und Brom wirken zersetzend; jedoch ist die Wirkung des Schwefels wahrscheinlich analog der der salpetrigen Säure auf Oleïnsäure und Erukasäure und dann wären die beiden Säuren nicht, wie Cloez annimmt, polymer, sondern isomer, eine Annahme, die durch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Die Säuren besitzen die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ und gehören demnach in die Reihe der Stearinsäure. Verf. schlägt die Namen α- und β-Elaeostearinsäure vor.

*Zur Kenntnis des Erdnußöles;* von J. Schnell[7]).

*Neue Untersuchungen über den Nachweis des Erdnußöles;* von M. Tortelli und R. Ruggeri[8]). Das von den Verff.[9]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Erdnußöles ist von L.

---

1) Giorn. Pharm. Chim. 1901, S. 337; d. Chem. Centralbl. II, 1901, 713.
2) Chem. Rev. Fett- und Harzind. 1901, 156. 3) Monit. scientif. 1902, 728—736; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 616.
4) Proceedings of the Jowa Academ. of Science 1901, 8; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 465. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1193. 6) Compt. rend. 1902, 696—698. 7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 961. 8) Monit. scientif. 1902, 215—217. 9) dies. Ber. 1898, 651.

Archbutt[1]) angegriffen worden. Die von Archbutt vorgeschlagenen Abänderungen des Verfahrens sind im großen ganzen weiter nichts, als die Rückkehr zu der alten Methode von Renard, modifiziert durch einige von den Verff. selbst angegebenen Verbesserungen. Bei der Nachprüfung der Archbuttschen Angaben und Vergleich derselben mit ihren Angaben gelangen Verff. zu dem Schlusse, daß die erstere geradezu einen Rückschritt bedeuten. Die Archbuttsche Methode ist in der Ausführung umständlicher und mühsamer als diejenige der Verff. und liefert dabei weniger genaue Resultate.

*Beiträge zur chemischen Zusammensetzung des Gänsefettes.* J. Weiser und A. Zaitschek[2]) bestimmten die Konstanten des Gänsefettes, des Fettes von Mais und Hirse, mästeten dann je zwei Gänse mit Mais bezw. mit Hirse und bestimmten die Konstanten des Fettes der geschlachteten Tiere. Es wurde vollkommene Übereinstimmung mit den zuerst gefundenen Zahlen erhalten. Die im Handel vorkommenden zahlreichen minderwertigen Sorten von Gänsefett sind also auf Fälschungen zurückzuführen, nicht auf unzweckmäßige Fütterung.

*Zum qualitativen Nachweis von Mineralöl in Harzöl* hat sich nach D. Holde[3]) folgendes Verfahren bewährt: 10 ccm Öl werden in 90 ccm 96%igem Alkohol im Schüttelmeßzylinder, ev. unter kräftigem Schütteln gelöst. Bleiben hierbei beträchtliche Mengen ungelöst, so kann man ohne weiteres auf die Anwesenheit größerer Mengen Mineralöl schließen. Zu ihrem Nachweis bestimmt man nach genügendem Absitzenlassen der Mischung von dem abgesetzten und mit wenig 96%igem Alkohol abgespülten Öl den Brechungskoeffizienten, der bei Gegenwart von Mineralöl bei 15—20° weniger als 1,5330 beträgt. In Zweifelsfällen, oder falls nur Spuren des Öles ungelöst geblieben, versetzt man die alkoholische Lösung bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung mit kleinen Mengen Wasser, gießt nach längerem Stehen die klare alkoholische Lösung von den Öltropfen der Fällung A, die nicht mehr als 1 ccm einnehmen dürfen, ab und spült den am Öl noch haften gebliebenen Rest der alkoholischen Lösung mit einigen Kubikzentimetern 96%igem Alkohol ab, worauf man den zurückgebliebenen Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96%igem Alkohol bei Zimmertemperatur löst. Aus dieser Lösung werden wiederum durch Wasserzusatz und Stehenlassen einige Öltröpfchen (höchstens drei) abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol gereinigt und durch Waschen mit heißem absolutem Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Abkühlen des zurückbleibenden Öltropfens der Fällung B auf Zimmertemperatur bestimmt man den Brechungskoeffizienten. Dieses, auch von Stange und Marcusson empfohlene Verfahren gestattet noch bis zu 1% schweres Mineralöl im Harzöl zu erkennen, bei

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1124—27. 2) Chem.-Ztg. 1902, 276.
3) Mitteil. techn. Versuchs-Anst. XIX, S. 39.

Petroleum versagt es, doch reicht es noch zum Nachweis der leichtesten Schmieröle aus.

A. Hubert [1]) machte Mitteilung über ein abführendes Öl, *Isano-Öl*, welches aus der Frucht eines im tropischen Afrika einheimischen Baumes, der besonders in der Nähe von Brazzaville vielfach anzutreffen ist, gewonnen wird. Die Frucht ist eine eiförmige, 3 cm lange Steinfrucht; dieselbe enthält einen braun gefärbten Kern, der beim Auspressen 60 % Öl liefert. Der Verfasser hat aus dem Öl eine neue Fettsäure, $C_{14}H_{20}O_2$, in Form von Kristallblättchen gewonnen, die bei 41° C. schmelzen, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich sind. Mit Alkalien bildet die Säure kristallisierte Salze. Sie wirkt stark abführend und ist jedenfalls das wirksame Prinzip des Öles.

*Über Kokosbutter;* von Paul Pollatschek [2]).

*Zur Beurteilung der Ranzigkeit von Olivenöl* bestimmt Stefano di Palma [3]) die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren. Er destilliert 50 ccm Öl in einem 700 ccm-Kolben mit Wasserdampf, der aus einem etwa 1,5 l fassenden Kolben entwickelt wird und titriert das jedesmal 600 ccm betragende Destillat mit n/10 Alkali unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indikator. Frisch bereitete und gut aufbewahrte Öle erfordern nicht mehr als 0,2—0,3 ccm n/10 Alkali, während ranzige Öle viel mehr, bis zu 4 ccm n/10 Alkali, verbrauchen.

Die *Jodzahl von Olivenöl* fand K. Dieterich [4]) bei 26 Proben zwischen 79,75 und 83,79 liegend. Das von Tortelli und Ruggerie [5]) angegebene Silbernitratverfahren zum Nachweis von Baumwollensamenöl im Olivenöl bewährte sich nicht, indem sowohl bei reinem Kottonöl, wie bei Olivenöl und Mischungen davon nie eine Reduktion des Silbernitrates eintrat und die Färbung der alkoholischen Öllösung nach dem Absetzen des Chlorsilbers unverändert blieb.

*Phytosterin im Olivenöl* konnte auch P. Soltsien [6]) nach der von A. Bömer angegebenen Vorschrift nachweisen. Auch die weiteren Angaben von A. Römer, daß erhebliche Mengen verunreinigender unverseifbarer Bestandteile im Olivenöl vorhanden sind, fand Verf. bestätigt.

*Safloröl.* Das fette Öl des Samens von Cartham. tinct. ist hellgelb und ähnelt im Geschmach dem Sonnenblumenöl. Der Ölgehalt des Samens beträgt etwa 25 %, durch Pressen sind etwa 17—18 % zu gewinnen. N. Tylaikow [7]) untersuchte zwei Ölproben, die eine war durch Pressung, die andere durch Extraktion mit Äther gewonnen:

---

1) L' Union pharm. 1902, 12. 2) Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie 1902, 4 u. 28; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1186.
3) Bull. chim. farm. 1902, 226. 4) Helfenb. Annal. 1900.
5) dies. Ber. 1898, 651. 6) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1901, 184—185.
7) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 86.

| | Gepreßtes Öl | Extrahiertes Öl |
|---|---|---|
| Spezifisches Gewicht bei 0° | 0,936 | 0,934 |
| " " " 15,5° | 0,916 | 0,925 |
| Lichtbrechung im Refraktometer bei 16° | 1,477 | 1,477 |
| Köttstorfersche Zahl | 172 | 194 |
| Hehnersche Zahl | 93,87 | 90,78 |
| Jodzahl | 126 | 130 |
| Reichert-Meisslsche Zahl | 0,88 | 0,69 |
| Glyzerin | 11,91 % | 13,95 % |
| Säurekoeffizient | 10,39 mg | 1,25 mg |
| Wasser | 0,33 % | — |
| Probe auf Eintrocknen (nach Livache), nach zwei Tagen eine Zunahme von | 6,4 % | — |

Nach längerem Stehen scheiden sich aus dem Öle Kristalle ab vom Schmp. 60°, die als Palmitinsäure angesprochen werden. Letztere wurden mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert und dabei drei Säuren erhalten: Dioxystearinsäure, Schmp. 131°, Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH_4)$, Schmp. 153°, und eine wasserlösliche, bei 105—106° schmelzende Säure, Azelainsäure. Hiernach wird in dem Safloröl eine Mischung von Leinöl-, Öl- und Linolsäure angenommen, möglich ist, daß auch eine geringe Menge Isolinolsäure vorhanden ist. Bei Einwirkung von Brom auf die Säuren entstand eine Tetrabromverbindung $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, analog der Verbindung, die K. Hazura aus dem Hanföl erhalten hat. Das Safloröl ist also dem Hanföl sehr ähnlich.

*Zum Nachweis des Sesamöls.* Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Sesamölreaktion hat F. Ranwez [1]) je 10 ccm Salzsäure mit 10,5 und 2 Tropfen einer 2%igen Furfurollösung versetzt. Nach 3 Stunden war eine Färbung nicht vorhanden, nach 24 Stunden eine ganz schwache Gelbfärbung der stärkeren Lösung, die innerhalb 4 Tagen bräunlich gelb wurde, aber nicht den geringsten Stich ins Rötliche zeigte. In derselben Weise prüfte er dann Proben von Olivenöl und Sesamölzusatz. Eine sehr deutliche Rötung trat bei einem Zusatz von 10% und 1% Sesamöl ein, bei $^1/_{500}$% war noch eine schwache Rötung zu erkennen, bei $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$% konnte eine Rosafärbung nicht mehr beobachtet werden. Nach viertägigem Stehen nahmen letztere zwei Proben einen rötlichen Schimmer an, während die anderen Proben braun wurden. Sesamölfreie Butter gab auch nach 5 Tagen mit Salzsäure und Furfurol keine Verfärbung. Verf. kommt zu dem Schluß, daß bei Beobachtung der Sesamölreaktion unmittelbar nach dem Schütteln oder selbst nach mehreren Stunden ein Irrtum durch Nebenreaktionen nicht möglich sei.

*Die Jodzahl des Sesamöles;* von J. J. A. Wijs [2]).

*Die Zusammensetzung des Fettes der Blößen* hat Lidow [3])

1) Rev. intern. falsif. 1901, S. 125. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1150. 3) Chem.-Ztg. 1902, 87.

untersucht. Da die Anwesenheit von Fett im gegerbten Leder für dessen physikalische Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung ist, so wird es häufig mit verschiedenen Ölen getränkt. Aus verschiedenen Mustern von Blößen, die zur Herstellung von Saffianleder dienten, wurden 11,9—18,3 % Fett mit Äther extrahiert. Es ergaben sich folgende Konstanten: Spez. Gew. + 18° C. = 0,925, Säurezahl 8, Verseifungszahl 128, Jodzahl 27,5, Hehnersche Zahl 95,5 (eine Mischung von unlöslichen Fettsäuren und Alkoholen, deren Säurezahl 84 war). Da die Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren groß ist, so muß im Fett die Anwesenheit einer größeren Menge löslicher Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewichte, und von Alkoholen mit hohem Molekulargewichte angenommen werden. Das Fett ist sehr schwer verseifbar, in Alkohol fast ganz unlöslich und ähnelt dem Wollfette sehr. Die entfettete Blöße verliert nach dem Trocknen bei 130 bis 140° C. die Eigenschaft, durch Kochen mit Wasser sich in Leim zu verwandeln.

## Fleisch und Fleischwaren.

*Eine verbesserte Methode der Präparation und Konservierung von Fleisch, das zu Stoffwechselversuchen dienen soll;* von W. J. Gies [1]).

*Untersuchungen über Verluste beim Kochen des Fleisches;* von H. S. Grindley, H. McCormack und H. C. Porter [2]).

*Die Wirkung des Einlegens von Fleisch in verschiedene Salze* hat Kuschel [3]) festgestellt. Es wurden etwa 150 g schwere, möglichst kubisch geschnittene Fleischstücke von einem am Abend vorher geschlachteten Rind in zylindrischen, mit Kork verschlossenen Glasgefäßen in verschiedene Konservierungsmittel eingebettet und 8 Tage aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde der Gewichtsverlust des Fleisches festgestellt, und die aufgenommene Salzmenge in dem aus der Mitte des Stückes herausgeschnittenen Fleisch bestimmt. In 100 Teilen Kernsubstanz wurden im Mittel gefunden:

| Aufbewahrt bei | Borax | Borsäure | Schwefligs. Natron | Salpeter | Kochsalz |
|---|---|---|---|---|---|
| ca. + 4° . . | 1,76 | 3,00 | 5,82 | 8,35 | 15,69 |
| ca. + 18° . . | 1,67 | 3,85 | 8,93 | 13,95 | 15,87 |
| + 37° . . | 3,53 | 5,14 | 16,26 | 21,45 | 15,45. |

*Rohes Rindfleisch.* Einzelne Fleischstücke einer Lieferung für eine Militärverwaltung hatten beim Kochen eine auffallende rote Farbe angenommen, obwohl sie völlig normal und unverdorben waren. Es konnte festgestellt werden, daß Fleischstücke, die direkt mit Eis in Berührung waren, beim Kochen rot wurden, offenbar infolge physikalischer Veränderung des Blutfarbstoffes [4]).

*Das Leuchten des Fleisches* rührt nach den Untersuchungen von Molisch [5]) her von Micrococcus phosphorescens Cohn. Es tritt nach ein bis zwei Tagen ein und verschwindet mit Beginn der stinkenden Fäulnis. Da die obere Temperaturgrenze für das Bacterium bei 30° C. liegt, so ist es

1) Americ. Journ. Physiol. 1901, 235—239; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 791. 2) durch Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 982. 3) Arch. f. Hyg. B. XVII, 440. 4) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Dresden, 1901, 13. 5) Chem.-Ztg. 1902, 925.

für den Menschen unschädlich. Dagegen ist das Bacterium des leuchtenden Fischfleisches nicht identisch mit diesem Micrococcus, aber auch nicht schädlich. Das Leuchten des Fleisches kann man mit ziemlicher Sicherheit hervorrufen, wenn man das Fleisch zehn Minuten in 3 %ige Kochsalzlösung taucht und in einem sterilisierten Schälchen mit Kochsalzlösung stehen läßt, sodaß ein Teil des Fleisches in die Luft ragt. 89 % der Rindfleischproben wurden leuchtend.

*Zusammensetzung von Fetten einiger Arten frischen und konservierten Fleisches;* von W. D. Rigelow [1]).

*Über den Einfluß längeren Kochens mit Wasser auf Glykogen;* von Jos. Nerking [2]). Verf. hat in einer früheren Arbeit [3]) nachgewiesen, daß beim längeren Kochen (72 Stunden) von wässerigen Glykogenlösungen kein oder nur ein geringer Verlust eintritt, wenn man zum Auskochen Glaskolben wählt, welche an Wasser Alkali nicht abgeben. In seinen früheren Arbeiten hat Verf. nun den Beweis geführt, daß zur vollständigen Erschöpfung eines Organs an wasserlöslichem Glykogen zuweilen eine Kochdauer von 14 Tagen noch nicht genügend ist. Durch die vorliegende Arbeit weist nun Verf. nach, daß durch Kochen während 8—14 Tagen 2,405 bis 4,81 % Glykogen verloren gingen, in schwach milchsaurer Lösung ergab sich sogar ein Verlust von 13,64 %. Da nun bei dem Ausziehen der Organe mit reinem Wasser die Auszüge durch vorhandene saure Phosphate, Milchsäure etc. sauer reagieren, so wird das in Wasser lösliche Glykogen einen Verlust aufweisen, der um so größer sein wird, je länger die Kochdauer fortgesetzt wird und je mehr die saure Reaktion zunimmt. Die Werte, die man bei dem Ausziehen des Glykogens mit Wasser bis zur Erschöpfung erhält sind demnach noch zu niedrig.

*Untersuchungen über das Verhalten des Glykogens in siedender Kalilauge* stellte E. Pflüger [4]) an, da von Nerking [5]) auf Grund eigener Versuche empfohlen war, bei der Bestimmung des Glykogens die Anwendung von Kalilauge ganz aufzugeben, weil sie bald die Ausbeute an Glykogen vermehrt, bald vermindert. Verf. fand, daß man Glykogen mit sehr starker Kalilauge viele Stunden auf 100° erhitzen kann, ohne daß Verluste eintreten. Die Einwirkung der Brücke'schen Reagentien, wie sie bei der wiederholten Reinigung des Glykogens in Anwendung kommen, ist jedoch von wesentlichem Einfluß auf das Ergebnis der Glykogenbestimmung.

In einer vorläufigen Mitteilung empfiehlt E. Salkowski [6]) zur *Bestimmung des Glykogengehaltes* die zerkleinerte Leber vor der eigentlichen Behandlung mit Alkohol und dann mit Äther auszuziehen. Das dann leicht zu erhaltende feine Pulver löst sich verhältnismäßig leicht in verdünnter Kalilauge oder auch in künstlichem Magensafte. In vielen Fällen führt man am besten das Glykogen in Traubenzucker über, wozu sich die Behandlung mit Speichel oder mit käuflicher Diastase eignen.

---

1) Experiment. Station Record. 1902, 68. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 800. 2) Pflügers Archiv 1901, 1—6.
3) dies. Bericht 1901, 517. 4) Pflügers Archiv 1902, 81—101.
5) Dies. Bericht 1900, 556. 6) Ztschr. physiol. Chem. 1902, 257—260.

Der *chemische Nachweis von Pferdefleisch.* A. Hasterlick[1]) weist darauf hin, daß sein im Jahre 1893 veröffentlichtes Verfahren zum Nachweise von Pferdefleisch in Fleischkonserven, welches sich auf das Jodabsorptionsvermögen des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes gründete, in zwei Fällen die Verwendung von Pferdefleisch an Stelle von Rindfleisch bewiesen hat. Ein Sauerbraten lieferte die Jodzahlen 72,3 und 72,7; ein vergleichender Versuch mit einem aus Rindfleisch küchenmäßig zubereiteten Sauerbraten ergab die Jodzahlen 55,4 und 56. Die Jodzahlen von gekochtem mageren Fleisch waren 78,5 und 78,9, während die Jodzahlen von Rindfleischkonserven der bayerischen Armee zwischen 41,9 und 54 schwankten. — Für die Untersuchung von feingehacktem Fleisch eignet sich das Verfahren nicht.

*Über ein Verfahren zum Nachweis von Pferdefleisch*; von Nötel[2]). Die Methode besteht darin, daß Kaninchen mit Pferdefleischsaft 20 bis 30 Tage vorbehandelt werden, alsdann läßt man sie entbluten und verwendet das Serum zur Reaktion. Zur Prüfung ungeräucherter Fleischwaren zerkleinert man letztere, übergießt mit 0,1 %iger Sodalösung oder Leitungswasser, läßt 2 Stunden stehen, gießt vorsichtig ab und filtriert nötigenfalls. Von dem Filtrat bringt man 3 Tropfen in ein Reagensglas von 8 mm Durchmesser, fügt 3 bis 4 Tropfen Serum hinzu und bringt mit einigen Kontrollröhrchen ohne Serumzusatz in einen Brutschrank oder in ein Wasserbad und hält bei 37° C. Je nach der Wirkung des Serums zeigt sich im Brutschrank schon nach 10 bis 40 Minuten, im Wasserbad nach 5 Minuten Trübung in den von Pferdefleisch stammenden Proben. Aus kalt geräucherten Fleischwaren stellt man einen Auszug wie oben angegeben dar, filtriert event. mehrmals durch mehrere Lagen von Filtrierpapier, bis keine Spur von Opaleszenz mehr besteht. Von mit diesem Auszug beschickten Röhrchen läßt man einige ohne jeden Zusatz, während man eins oder zwei mit dem Serum versetzt. Sämtliche Röhrchen stellt man gleichzeitig in ein Wasserbad, das auf 40° temperiert ist, und beläßt dieselben fünf Minuten — nicht länger — in demselben. Tritt in dieser Zeit in den mit Serum versetzten Röhrchen eine Trübung ein, während die anderen klar bleiben, so ist der Nachweis von Pferdefleisch erbracht. Bei Produkten, die gekocht oder heiß geräuchert worden sind, ist die Reaktion natürlich nicht anwendbar. — Eselfleisch gibt ähnliche Trübungen.

*Spezifische Sera zur Fleischuntersuchung* sind bereits von verschiedenen Seiten mit mehr oder weniger Erfolg in Anwendung gebracht worden. M. Piorkowski[3]), der den augenblicklichen Stand der Angelegenheit zusammenfassend schilderte, hat Versuche zum Nachweis von Pferdefleisch in folgender Weise angestellt: Gepulvertes Pferdefleisch wurde mit Wasser angerieben

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 156.
2) Ztschr. f. Hyg. 1902, XXXIX, 373.
3) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1902, No. 1.

und einem Kaninchen injiziert. Das Versuchstier wurde bald darauf entblutet und mit dem aus dem Blut gewonnenen Serum Proben angestellt, welche sich auf Pferdefleisch, Kalbfleisch, Hammelfleisch und Schweinefleisch erstreckten. Nur in dem aus Pferdefleisch mit physiologischer Kochsalzlösung gewonnenen Auszuge stellten sich Trübungen ein, die übrigen Fleischauszüge blieben klar. Zur Vornahme der Reaktionen wurden ca. 4 ccm der klar filtrierten, leicht gelblich-roten Auszüge mit 15—20 Tropfen des Serums verwendet. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangte Uhlenhuth [1]) bei der Untersuchung von Hackfleisch, dem fremde Fleischarten beigemengt waren. Und auch G. v. Rigler [2]) sowie E. Ruppin [3]), die in allerneuester Zeit ziemlich umfangreiche diesbezügliche Versuche anstellten, bestätigten die Brauchbarkeit der Serodiagnose bei der Unterscheidung verschiedener Fleischarten. Leider ist dieselbe in ihrer heutigen Gestalt noch etwas zeitraubend, und umständlich.

*Leuchtende Wurst* untersuchte B. Kohlmann [4]): Ein Stück Rotwurst zeigte nicht nur auf dem Anschnitte, sondern auch auf der Außenseite der Schale leuchtende Stellen. Durch Annähern von Terpentinöldämpfen verschwand das Leuchten nicht, wohl aber, nachdem die Wurst zwei Tage lang an trockner Luft gelegen hatte. Die Wurst erschien vollständig frisch. Erkrankungen nach dem Genusse von leuchtender Wurst sind bisher noch nicht beobachtet worden. Verf. empfiehlt derartige Fleischwaaren durch Abwaschen mit Natriumbenzoat- oder Borsäurelösungen zu entleuchten.

*Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren* empfiehlt D. Crispo [5]) folgendes Verfahren: 50 g der zu untersuchenden Wurstwaare werden in ein Sieb gebracht und dieses in eine mit Wasser gefüllte Abdampfschale so hineingesetzt, daß das Sieb zur Hälfte ins Wasser taucht. Darauf knetet man das Fleisch tüchtig mit der Hand, wodurch die Stärke mit ein wenig Fett in das Wasser der Schale übergeht. Darauf hält man das Sieb etwas in die Höhe und wäscht das Fleisch unter beständigem Kneten solange aus, bis das Wasser klar abläuft. Man läßt nun die Stärke 12 Stunden absitzen, dekantiert 5—6 mal und entfernt dadurch das mitgerissene Fett. Jetzt verdünnt man die stärkehaltige Flüssigkeit mit Wasser, das 5 g Kalihydrat gelöst enthält, erhitzt bis zur Klärung auf dem Wasserbade und bringt auf ein Volumen von 250—500 ccm, entfärbt die Flüssigkeit filtriert und polarisiert. Die im 200 mm Rohr (Schmidt-Haensch erhaltenen Grade mit 0,10173 multipliziert geben die in 100 cm der Lösung enthaltene Stärke (wasserfrei) an. Man rechnet auf 100 g Substanz um und korrigiert das Ergebniß unter Annahme von 18 % Wasser in der Stärke

1) Dies. Bericht 1901, 514. 2) Österr. Chem. Ztg. 1902, 97—100.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 306.
4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 501—502.
5) Annal. chim. analyt. 1902, 441.

und einem bei dem Verfahren unvermeidlichem Verluste von 11 %.

*Über die Beurteilung des Zusatzes mehlhaltiger Stoffe zur Wurst;* von B. Kohlmann [1]). Verf. hat 106 Wurstproben aus 27 größeren Orten entnommen und untersucht, wobei sich 87 Proben als völlig mehlfrei, 19 Proben als mehlhaltig erwiesen. Die Behauptung der Fleischer, ein Mehlzusatz sei erforderlich, da die Wurst sonst nicht binde ist somit nicht stichhaltig, vielmehr scheint es, daß der Mehlzusatz nur aus finanziellen Gründen geübt wird, da dadurch die Wurst erhebliche Mengen Wasser zu binden vermag und durch derartig hergestellte Würste das kaufende Publikum übervorteilt wird.

*Zum schnellen Nachweis von Borsäure in Leberwürsten etc.* bringen Richelmann und Leuscher [2]) einen Teil der Wurst ohne den Darm in ein Becherglas, übergießen mit soviel heißem, salzsäurehaltigen Wasser (auf 1 Liter 10 ccm 30 %iger HCl), das nach dem Zerrühren mit einem Glasstabe ein dünner Brei entsteht, der beim Filtrieren einige Kubikzentimeter Filtrat gibt. Man läßt erkalten, bis alles Fett erstarrt ist, filtriert durch ein genäßtes Filter in ein Reagenzglas, gibt einen Tropfen Filtrat auf gutes empfindliches Kurkumapapier und trocknet bei etwa 60°. Die gebräunten Streifen prüft man dann mit einem Tröpfchen $n/_{10}$ Alkali, worauf dann bei Gegenwart von Borsäure die bekannte Bläuung eintritt. Eine Farbenkontrolle führt man der Sicherheit halber mit demselben Alkali auf den gelb gebliebenen Stellen aus. Jede Spur Fett ist zu vermeiden und gut empfindliches Kurkumapapier von Merck zu nehmen.

*Die Färbung von Wurst mit Fuchsin* ist nach J. C. Leusden [3]) durch Ausbraten der Wurst leicht nachweisbar. Das ausgebratene Fett wird durch Fuchsin rot gefärbt.

*Dauerwurstsalz Borolin und Dauerwurstgewürz.* Borolin soll der Wurst ein schönes, gesundes Aussehen verleihen, sie vor dem Verderben und Grauwerden schützen. Es ist ein weißes, grobkörniges Salzgemisch, das nach Adolf Günther [4]) aus 46,30 % Rohrzucker, 23,30 % Kochsalz, 13,25 % Borsäure, 5,91 % Borax, 9,84 % Kaliumnitrat und 0,27 % Natriumsulfat besteht. Das Dauerwurstgewürz enthält 11,35 % weiße und schwarze Pfefferkörner, 24,21 % Pfefferpulver, 32,44 % Rohrzucker, 7,77 % Kaliumnitrat, 11,21 % Borsäure, 11,01 % Kochsalz und als zufällige Verunreinigungen des Pfeffers einige Steinchen von Pfefferkerngröße und Holzfasern.

*Untersuchungen von Farbstoffen, die zum Färben von Wurst, Fleisch und Konserven dienen,* führte J. Fränkel [5]) aus. Blutrot, ein braunrotes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, besteht aus Ponceau 2 R. und etwa 20 % Borax. — Blutroter Fleischsaft, eine tiefrote Flüssigkeit, spez. Gew. 1,0163, Trockensubstanz 2,7 %, darin 31 % NaCl, 12 % Borax und als Farbstoff

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1902, 201. 2) Ebenda 205.
3) Nederl. Tijdschr. d. Pharm. 1901, 129.
4) Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amte B. XIX, 446.
5) Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amte B. XVIII, 518.

Ponceau 2 R. — Darmröte, ziegelrotes, in Wasser lösliches Pulver, dessen Farbstoff das unter dem Namen Orange II (Mandarin G extra) bekannte Natriumsalz des Sulfanilsäure- (oder Toluidinsulfosäure-)azo-β-naphthols ist. — Wurstrot, dunkelrote Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser gelbrot und grün fluorescierend wird. Die Reaktionen stimmen mit denen des Eosins überein. — Krebsfarbe, rotgelbe Flüssigkeit, spez. Gew. 1,0064, Extraktgehalt 1,46 %, hierin 10,9 % Kochsalz. Der Farbstoff gab die Reaktionen des Ponceau R. T., des Natriumsalzes der Toluidinazo-β-naphtoldisulfosäure. — K. Seemann untersuchte ferner: Tinkturrot, dunkelrote, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit mit 3,5 % Trockensubstanz, die die Eigenschaften des Karminlackes besaß. — Wurstrottinktur, dunkelrote Flüssigkeit; Trockensubstanz 2,8 %. Der Farbstoff ließ sich nicht mit Sicherheit bestimmen; wahrscheinlich enthielt die Lösung Eosin, das durch einen oder mehrere andere Farbstoffe verdeckt wurde.

*Zur Kenntnis der Autolyse des Fischfleisches;* von S. Schmidt-Nielsen [1]).

*Falscher Kaviar.* In einer Fabrik bei Amsterdam wird Kaviar in großen Mengen aus Kartoffelsago hergestellt. Zu diesem Zwecke wird zuerst aus einer kleineren Seefischgattung unter Zusatz von Salz und Gewürz eine Lauge bereitet, indem die ausgenommenen Fische unter Hochdruck einen längeren Kochprozeß durchzumachen haben. Der Sago wird mit dieser Lauge bei sehr geringer Temperatur behandelt und in Blechdosen konserviert. Zur Färbung der Brühe gelangen meist giftige Metallsalze. Durch die Jodprobe gelang der Stärkenachweis [2]).

*Kaviar.* Als Konservierungsmittel für Kaviar fand Mansfeld [3]) Borsäure. Schwieriger ist es durch die chemische Untersuchung festzustellen, ob ein Kaviar noch genußfähig ist. Die für Fleisch geltenden Anzeichen der Fäulnis lassen hier im Stiche. M. beobachtete bei beginnender Zersetzung eine stark sauere Reaktion, frischer Kaviar reagiert nur schwach sauer.

## Nährpräparate.

*Die farbenanalytische Untersuchung neuer Nährpräparate;* von S. Weissbein [4]).

*Die Bestimmung der Stärke in Nährpräparaten* und anderen Medien gründet O. Lietz [5]) auf ein verhältnismäßig recht einfaches Verfahren, welches im Wesentlichen darauf beruht, daß an Stelle

1) Beitr. zur chem. Physiol. u. Patholog. 1902, 266. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 799. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 194.
3) Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1902, 1127.
4) Deutsche med. Wochenschr. 1901, 24—26. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 331.
5) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1902, 253.

der umständlichen Aufschließung im Dampftopf eine solche mit alkoholischer Kalilauge treten kann, wobei gleichzeitig sämtliche Zuckerarten, wie Verf. nachgewiesen hat, in Lösung gehen. Bezüglich der wissenschaftlichen Begründung dieser Methode, die dem Verf. recht gute Resultate geliefert hat, sei auf die Originalarbeit verwiesen. Lietz gibt dem Verfahren folgende Fassung: Ist die zu untersuchende Substanz wenig cellulosehaltig, wie es bei den Eiweißpräparaten Roborat, Energin, Aleuronat u. s. w. der Fall ist, so gibt man je nach dem Stärkegehalt 2 bis 10 g in einen ca. 500 ccm fassenden Kolben, fügt 75 ccm einer alkoholischen Kalilauge, die aus 5 % KOH und 90 %igem Alkohol hergestellt ist. hinzu, versieht den Kolben mit einem Steigrohr und erwärmt bis zum leichten Sieden des Alkohols, ca. 20 Minuten. Darauf filtriert man den etwas erkalteten Inhalt durch eine mit Asbest belegte Siebplatte mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab, wäscht mit 70 % heissem Alkohol nach und bringt den Rückstand mit dem Asbest, der sich leicht abheben läßt, in denselben Kolben zurück. Hierdurch braucht man also gar nicht den Rückstand quantitativ aufs Filter zu bringen. Die letzten an der Trichterwand haftenden Partikelchen spült man mit heissem Wasser ebenfalls in den Kolben, füllt auf ca. 200 ccm auf und invertiert unter Zusatz von ca. 20 ccm Salzsäure 2½ Stunden im siedenden Wasserbade. Alsdann kühlt man schnell ab, neutralisiert annähernd mit Kalilauge, so daß die Flüssigkeit noch schwach sauer ist, füllt das Ganze auf 300 ccm auf, bestimmt in 25 ccm die Dextrose nach Allihn und rechnet sie auf Stärke um. Enthält die Substanz Cellulose in größerer Menge, die durch die Einwirkung der Säure beim Invertieren zur Fehlerquelle werden könnte, so bringt man den Rückstand, der nach der Behandlung mit der alkoholischen Kalilauge zurückbleibt, wieder mit dem Asbest in den vorher gebrauchten Kolben und fügt 30—60 ccm einer drei bis 5 % wässerigen Kalilauge hinzu, bis sich die Masse zum größten Teil gelöst hat. Dies erzielt man am besten durch Einstellen in ein heißes Wasserbad. Darauf füllt man den Inhalt auf 400 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter 200 ccm ab, neutralisiert mit Salzsäure und fügt gleichzeitig 20 ccm mehr hinzu, invertiert 2½ Stunde und bestimmt wie oben angegeben je nach dem Stärkereichtum der angewandten Substanz, in 25 oder 50 ccm die Dextrose nach Allihn.

*Zur Frage der Säuglingsernährung*; von J. von Mering[1]). Die Bestrebungen, eine Säuglingsnahrung zu schaffen, die die Muttermilch völlig ersetzen kann, nehmen kein Ende. Der große Unterschied zwischen Kuhmilch und Muttermilch im Gehalte an Kaseïn, Albumin und Fett zeitigte natürlich zuerst Präparate, bei denen diese Unterschiede möglichst ausgeglichen waren, ohne aber vollen Erfolg zu schaffen. Vernachlässigt wurde dabei immer, daß das Fett der Kuhmilch und der Frauenmilch ganz erhebliche Abweichungen in der Zusammensetzung zeigen, insbesondere bez. des Gehaltes an flüchtigen Säuren. Die Kuhbutter enthält davon 10 %, die menschliche nur 1,5 %. Dabei sind die flüchtigen Säuren an sich wieder sehr verschieden; die menschliche enthält nur Säuren mit hohem Molekular-

1) Ther. Mitth. 1902, H. 4.

gewicht, während die der Kuhbutter zum größten Teil aus Buttersäure besteht, die bekanntlich reizend auf den Darm wirkt, was sehr ins Gewicht fällt, wenn man erwägt, daß die Butter der Milch zum großen Teil schon im Magen gespalten wird. Verf. suchte daher nach an flüchtigen Säuren armen und haltbaren Fetten und fand dieselben in der Kakaobutter und dem Eidotterfett. Das Eidotterfett erscheint dank seines hohen Lecithingehaltes besonders günstig, da ja die menschliche Milch ebenfalls reicher an Lecithin ist als die Kuhmilch. Außerdem wurde durch Zusatz von Milchalbumin aus süßen Molken ein möglichst günstiges Mischungsverhältnis der Eiweißkörper geschaffen. Für eine günstige Wirkung auf den Darm ist die Natur und Mischung der Kohlenhydrate noch von großer Wichtigkeit. Die von Meringsche Kindernahrung enthält etwa 20 % Milchzucker und nur soviel Rohrzucker, um dem Präparat einen süßen Geschmack zu geben. Der Rest der Kohlenhydrate stammt aus Mehlen, die durch Diastasieren und Backen aufgeschlossen sind, und deren günstigstes Mischungsverhältnis durch jahrelange Versuche ermittelt wurde.

*Klopfers Kindermehl* stellt nach A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch [1]) ein trocknes, ziemlich feines Pulver von gelblicher Farbe und süßem Geschmack dar, in dem unveränderte Stärkekörner nicht vorhanden sind. Als Zusammensetzung ergab sich: Trockensubstanz 96,27, Asche 2,51, Eiweißstoff 18,63, Kohlenhydrate 71,92 % (davon in kaltem Wasser löslich je 74,47, 2,28, 4,34 und 67,85 %), Fett 3,21, Wasser 3,73 %. Das Präparat ist demnach als ein durch geeignete Behandlung größtenteils in Dextrin und Zucker übergeführtes Getreidemehl anzusprechen.

*Soxhlets Nährzucker;* von Frucht [2]). Nach Heubners Vorschlag soll bekanntlich dem Kinde eine Mischung von $^2/_3$ Liter Milch und $^1/_3$ Liter Wasser mit 12,3 % Milchzuckergehalt gereicht werden. Es sind in diesen $^2/_3$ Liter Milch: Eiweiß 23,7 g, Fett 24,6 g, Zucker 32,5 g, es bleiben also — die Muttermilch nach Hoffmanns Angaben zu Eiweiß 10,3, Fett 40,7, Zucker 70,3 angenommen — abgesehen von dem Überschuß an Eiweiß, 16,1 Fett und 37,8 Zucker zu ersetzen. Da nun 16,1 Fett 39,0 Zucker äquivalent sind, so bleiben 37,8 + 39,0 = 76,8 Zucker zu ersetzen. Heubner ersetzt aber nur 41,0 Zucker, so daß, wollten wir das Heubnersche Gemisch an Fett und Zucker der Muttermilch gleich machen, noch 35,8 Zucker hinzuzufügen wären. Dieses Manko durch Milchzucker zu ersetzen, ist nicht angängig. Soxhlet hat daher ein als Fettersatz geeignetes Kohlehydrat hergestellt, welches die unangenehmen Nebenwirkungen einer reichlichen Milchzuckerzuführung nicht besitzt. Soxhlets Bemühen war darauf gerichtet, die Verzuckerung der Stärke so zu gestalten, daß unter Ausschluß der Eiweißstoffe auf einen Teil Dextrin ein Teil Maltose kam, weil er durch Versuche festgestellt hatte, daß je maltoseärmer und dextrinreicher das Gemisch der Verzuckerungsprodukte ist, trotz großer Gaben keine diarrhoischen Stühle auftreten. Seinem Präparat, das er Nährzucker nennt, gibt Soxhlet ferner einen gewissen Säuregrad, um die Salzsäure des Magens zu unterstützen, auch fügt er ihm noch Kochsalz hinzu, um die Chlorarmut der

1) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Dresden 1901.
2) Münch. med. Wchschr. 1902, 57.

Kuhmilch, die Ursache der geringen Salzsäureproduktion im Magen, zu beseitigen. Der Nährzucker ist ein weißes, etwas hygroskopisches Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser zu einer gelblich gefärbten, etwas opalisiereuden Flüssigkeit von angenehmem Malzgeruck und Geschmack, ist $^1/_4$ mal so süß wie Rohrzucker und süßer als Milchzucker. Nach des Verf. Untersuchungen kann der Nährzucker nur empfohlen werden.

*Über neuere Nährpräparate in physiologischer Hinsicht;* von N. Zuntz[1]). Verf. bespricht von neueren Nährmitteln die von ihm im Laufe der Jahre in Gemeinschaft mit seinen Schülern untersuchten Präparate: Somatose, Toril, Tropon, Plasmon, Soson, Aleuronat und Roborat.

*Ueber einige neuere Nährmittel aus Magermilch;* von J. König[2]). Die Kaseïn-Nährmittel, welche man neuendings aus Magermilch herstellt, lassen sich einteilen: 1. In solche, welche das Kaseïn im natürlichen, d. h. in in Wasser unlöslichem Zustande enthalten wie z. B.: a) *Plasmon oder Kaseon*, in der Weise aus Magermilch hergestellt, daß man dieselbe in der Wärme mit Essigsäure fällt, den gebildeten Quark abseiht, mit doppeltkohlensaurem Natrium neutralisiert und in einem trockenen Luftstrome trocknet. b) *Kalk-Kaseïn*, für dessen Darstellung man das ausgeschiedene Kaseïn in Kalkwasser löst und wieder mit einer dem Kalk äquivalenten Menge Phosphorsäure fällt. 2. In solche Nährmittel, welche das Kaseïn in löslicher Form enthalten; hierzu gehören: a) *Nutrose*, eine Natriumverbindung des Kaseïns, dadurch erhalten, daß man das trockene Kaseïn mit der berechneten Menge Natronhydrat versetzt und mit Alkohol kocht. b) *Sanatogen*, aus 95 % Kaseïn und 5 % glyzerinphosphorsaurem Natrium bestehend. Das Kaseïn wird aus der Magermilch mit Essigsäure gefällt, mit Methylalkohol gewaschen, mit 5 % glycerinphosphorsaurem Natrium gemischt und gelinde getrocknet. c) *Eukasin*, *Kaseïnammoniak*, erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Kaseïnemulsion. d) *Galaktogen*, aus Milchkaseïn anscheinend durch Zusatz eines Kalisalzes hergestellt. e) *Eulaktol*, erhalten durch Zusatz von löslich gemachten pflanzlichen Proteïnstoffen und Kohlehydraten, sowie Nährsalzen, wie Calciumphosphat, Kochsalz und Natriumbikarbonat zu Milch und Eindampfen des Gemisches im Vakuum. f) *Milcheiweiß „Nikol"*. Sterilisierte Magermilsch wird mit Säure gefällt, der Niederschlag in Soda gelöst, wieder gefällt und schließlich das Kaseïn durch Behandlung mit Salzsäure und Natron in einen löslichen Zustand übergeführt. g) *Sanitätseiweiß „Nikol"*, ein Gemisch von dem Milcheiweiß „Nikol" mit einem Erzeugnis aus Rinderblut, welches organisch gebundenes Eisen enthält und für Bleichsüchtige bestimmt ist. Die Tabelle auf folgender Seite zeigt die Zusammensetzung dieser Nährmittel.

Hiernach stellt sich der Preis für ein kg Proteïnstoffe in den Nährmitteln außerordentlich verschieden. Zur Vergleichung mit den Preisen des Proteïns in den natürlichen Nahrungsmitteln sei bemerkt, daß man, wenn 1 kg tierisches Fett zu dem mäßigen Preise von 2 M. (1 kg. Milchzucker in Milch 70 Pf.) angesetzt wird, 1 kg Proteïnstoffe bezahlt: in Fleisch mit 7—8 M., in Milch mit 2,50—3 M., in Käse mit 3—5 M. Die Preise des Proteïns in den Nährmitteln aus der Milch stellen sich daher durchweg erheblich höher als in der natürlichen Milch und den Käsesorten, deshalb bieten diese Nährmittel für gesunde Menschen und die Massenernährung keine Vorteile, da ja vom gesunden Menschen die ebenso preiswürdigen Nahrungsmittel mindestens ebenso hoch verwertet bezw. verdaut werden wie die künstlichen Nährmittel. Dagegen ist nicht in Abrede zu stellen,

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 363.
2) D. Milch-Zeitung 1902, S. 759.

| Bezeichnung des Nährmittels | Zusammensetzung | | | | | | Preis für 1 kg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Wasser % | Gesamt-Stickstoffsubstanz % | Stickstoffsubstanz in Wasser löslich % | Fett % | Stickstofffreie Extraktstoffe % | Asche % | des Nährmittels M. | der Stickstoffsubstanz M. |
| I. Nährmittel mit unlöslicher Stickstoffsubstanz (Kaseïn). | | | | | | | | |
| a) Plasmon oder Kaseon | 11,94 | 70,12 | — | 0,67 | 9,73 | 7,54 | 5,25 | 7,48 |
| b) Kalk-Kaseïn | 7,69 | 57,28 | — | 1,99 | 11,40 | 22,18 | 24,00 | 41,89 |
| II. Nährmittel mit löslicher Stickstoffsubstanz (Kaseïn). | | | | | | | | |
| a) Nutrose | 10,07 | 82,81 | 78,67 | 0,40 | 3,04 | 3,68 | 15 00 | 18,11 |
| b) Sanatogen | 8,82 | 80.87 | 73,18 | 0,89 | 3,85 | 5,75 | 26,00 | 32,15 |
| c) Eukasin | 10,71 | 77,60 | 65,63 | 0,10 | 6,43 | 5,16 | 25,00 | 32,20 |
| d) Galaktogen | 8,18 | 75,67 | 72,59 | 1,11 | 8,90 | 6,14 | 5,00 | 6,61 |
| e) Eulaktol | 5,93 | 30,41 | 18,18 | 13,63 | 43,70 | 4,31 | 15,00 | — |
| f) Milcheiweiß „Nikol" | 13,84 | 77,28 | 49,10 | 0,59 | 2,05 | 6,24 | 5,60 | 7,24 |
| g) Sanitätseiweiß „Nikol" | 12,74 | 78,48 | 55,19 | 0,25 | 2,28 | 6,25 | 7,00 | 8,92 |

daß die vorstehenden Nährmittel für die Ernährung von Kranken, d. h. für Magenkranke, die schwer oder nicht lösliche Nahrungsmittel nicht verdauen, von einiger Bedeutung sind. Aber hierfür eignen sich unter den Nährmitteln auch nur diejenigen, welche die Proteïnstoffe in löslicher Form enthalten, ohne daß sich die löslich gemachten Proteïnstoffe in ihrer Konstitution wesentlich von den ursprünglichen weit entfernen. Die eigentlichen Peptone und Amide, die sich bei einer tiefgreifenden Zersetzung bezw. Umwandelung der Proteïnstoffe in den löslichen Zustand aus den natürlichen Proteïnstoffen bilden können, wirken nicht mehr nährend, d. h. sie können nicht mehr in Körperproteïn zurückverwandelt werden.

*Zur Gewinnung von Nährextrakt* wird nach einem Patente von Eichelbaum[1]) Milch mit einem peptonisierenden Fermente gemischt und der Wirkung desselben überlassen, dann mit verdünnten Mineralsäuren angesäuert und erhitzt. Nach der Spaltung des Milchzuckers in Glykose neutralisiert man und vergärt die Flüssigkeit mit Hefe. Dann wird filtriert und die Flüssigkeit eingeengt.

*Herstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Milchextraktes.* Aus möglichst fettfreier Magermilch wird das Kaseïn abgeschieden und das Filtrat durch Zusatz eines Alkalis bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft. Nachdem die Flüssigkeit eingedampft worden ist, wird sie mit Formaldehyd versetzt und in event gekühlten Kristallisierkästen beiseite gestellt. Nach beendeter Kristallisation scheidet man die gebildeten Milchzuckerkristalle mittels einer Zentrifuge ab, kocht die aus letzterer ablaufende Flüssigkeit kräftig auf und zentrifugiert wieder. Die nach wiederholtem, unter jedesmaligem Zusatz von Formaldehyd erfolgtem Eindampfen gewonnene Flüssigkeit wird schließlich erhitzt, schwach alkalisch gemacht und filtriert. Soll das Extrakt einen spezifischen Fleischgeschmack besitzen, so zieht man die Fleischteile etc. mit der von Milchzucker befreiten Flüssigkeit aus. O. Mierisch, Dresden und O. Eberhard, Ludwigslust. D. R.-P. 129505 und 129506.

1) Chem.-Ztg. 1902, 902.

*Ueber einige neue Nährmittel aus Pflanzenproteïn (Energin, Roborat, Aleuronat neu);* von M. Wintgen[1]). Während auf dem Gebiete der Fleisch- und Milch-Eiweißpräparate ein gewisser Stillstand im Auftauchen neuer Erzeugnisse zu beobachten ist, wird neuerdings der Gewinnung von Nährmitteln aus Pflanzenproteïn von der Industrie besondere Beachtung geschenkt. Verf. hat drei solcher Eiweißpräparate, die in letzter Zeit auf den Markt gekommen sind, einer Untersuchung unterzogen. Es sind: 1. Energin, das nach den Angaben des Fabrikanten durch Behandeln von Reis mit Alkalien und Fällen der gelösten Proteïnstoffe durch Neutralisation mittels einer Säure erhalten wird. 2. Roborat, zu dessen Gewinnung das Weizeneiweiß auch durch Alkalien gelöst wird. Ob dasselbe durch Neutralisieren mittels Säuren oder durch Aussalzen wieder ausgeschieden wird, ist nicht bekannt. 3. Das Aleuronat wird dagegen durch mechanische Trennung des Klebers von der Stärke mittels Wasser erzielt. Das Trocknen des Proteïns erfolgt bei allen drei Nährmitteln bei niederen Temperaturen, um möglichst die genuinen Eigenschaften desselben zu erhalten. Die Zusammensetzung der Mittel wurde, wie folgt, ermittelt:

| | Wasser | Roh-proteïn | Äther-extrakt | Stärke | Rohfaser | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Roborat . . | 10,65 % | 79,18 % | 4,15 % | 4,43 % | 0,19 % | 1,34 % |
| Aleuronat neu | 7,24 „ | 80,81 „ | 5,63 „ | 6,05 „ | 0,26 „ | 1,18 „ |
| Energin . . | 9,09 „ | 83.75 „ | 4,54 „ | 0,67 „ | 0,27 „ | 1,03 „ |

Nach Ausnutzungsversuchen am Menschen wurden vom Proteïn des Roborats 92,84 %, des Energins 97,82 % und des Aleuronats 98,75 % verdaut. Alle drei Nährmittel sind als proteïnreich zu bezeichnen, sie eignen sich als Zusätze für die mannigfaltigsten Speisen. Infolge ihres größeren Quellungsvermögens werden Aleuronat und Roborat für gewisse Speiseformen, z. B. Suppen, den Vorzug vor dem Energin verdienen. Für Gebäcke, besonders Brot, erscheint Roborat dadurch, daß es die Backfähigkeit des Mehles erhöht, vorzugsweise geeignet.

*Aleuronat „Neu" und daraus dargestellte Präparate.* Dieses reine Pflanzeneiweiß, welches die Firma R. Hundhausen in Hamm i. W. seit kurzem in (gegen das frühere Präparat) verbesserter Form in den Handel bringt, unterscheidet sich von demselben durch seine hellere Farbe und seinen merklich verschiedenen Geschmack, der bei dem älteren ein eigenartiger, zuerst schwach leimig und später wie der des Bohnenmehles ist, während das neue fast geschmacklos zu nennen ist. Die Verbesserung ist außerdem durch höhere Entfettung, Anreicherung an Stickstoffsubstanz (nach König 97 % Reinproteïn), Mineralstoffen und Phosphorsäure bedingt, und dadurch ein höherer Nährwert erzielt worden. Sein Lecithingehalt ist 1 %. Aus Getreide gewonnen, quillt es in lauwarmem Wasser rasch auf, sich zum Teil lösend ohne sandig zu sein. Versetzt man einen Brei des alten Präparates mit Jodlösung, so wird dieser infolge seines Gehaltes an dextrinierter Stärke braun, dagegen das neue, das unveränderte Stärke enthält, blau. Da der Preis nur 3,60 Mk. für 1 kg beträgt, so ist es das billigste Nähreiweißpräparat. Es ist bei allen chronischen Leiden, welche Säfteverlust zur Folge haben, selbst in großen Mengen anwendbar, da es, selbst bei längerem Gebrauch, nicht widersteht.

Außer dem reinen Aleuronat „Neu", auch Aleuronat purissimum genannt, kommen noch folgende Präparate in den Handel:

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, S. 289.

Suppen-Aleuronat. Um das Aleuronat als Suppe gleich fertig genießbar zu machen, kommt es auch mit Suppengeschmack in den Handel; ein Eßlöffel voll mit einer Tasse Wasser aufgekocht, liefert eine gute Suppe von hohem Nährwert.

Tannin-Aleuronat (Aleuronat tannatum) ist ein mild adstringierendes Nährpräparat, dessen Verwendung bei Brechdurchfall der Kinder, sowie bei Durchfall, Ruhr und chronischem Darmkatarrh vorzüglich angebracht ist. Es wird an Stelle des reinen Aleuronates in gezuckertem Haferschleim gegeben.

Glutannol ist eine Verbindung von pflanzlichem Fibrin mit Gerbsäure, die als Darmadstringens Verwendung findet, da sie im Magensaft unlöslich, leichtlöslich im Darmsaft ist. Seine Wirkung ist ähnlich der des Tannalbin und Tannocol. Angezeigt ist es bei Ruhr, Dickdarmkatarrh, Darmtuberkulose, besonders beim Brechdurchfall der Kinder. Erwachsene nehmen 0,25—1 g, Kinder 0,25—0,5 g in Pulvern oder schleimigen Schüttelmixturen ein. Im Bedarfsfall kann die Gabe auf einen Teelöffel ohne schädliche Nebenwirkungen gesteigert werden. Hiervon kommen auch Tabletten zu 0,25 und 0,5 g in den Handel. Rezepturpreis des Glutannol 10 g ist 0,50 Mark.

Albumose ist ein lösliches Eiweiß von angenehmem Geschmack, frei von Pepton und Kochsalz, dabei billiger als Somatose trotz gleichen Nährwertes.

Sämtliche Präparate werden von der Firma R. Hundhausen, Nährmittelfabrik und Fabrik chemischer Präparate in Hamm i. W., dargestellt und können auch von dort bezogen werden [1]).

*Stoffwechselversuch mit Aleuronat;* von C. Virchow [2]).

*Cocloin.* Unter dem Namen „Cocloin" kommt ein wässeriges Extrakt von frischem Mais in den Handel, der zuvor von Zellulose möglichst befreit worden ist. Es ist eine milchartige Flüssigkeit und wird auch als „vegetabilische Milch" bezeichnet. Der Gehalt an Proteïnstoffen ist größer als der der Frauenmilch, dagegen enthält es weniger Fett. Seine Zusammensetzung ist in Prozenten folgende: Wasser 46,51, Stärke 29,25, Proteïnstoffe 8,87, Laktose 8,33, Zellulose 4,14, Fett 1,89, Salze 0,01 [3]).

*Über den Nährwert des Galaktogens und einiger Kakaosorten;* von Lebbin [4]). Das Galaktogen, ein weißes, geschmackloses, in Wasser zu einer opaleszierenden Flüssigkeit lösliches Pulver, erwies sich als haltbar. Eine ältere (I) und eine neuere (II) Probe dieses Präparates enthielt:

| | Wasser | Eiweißstoffe | Fett | Mineralstoffe | Phosphorsäure |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 10,81 | 70,01 | 0,41 | 6,65 | 2,13 % |
| II | 9,14 | 73,28 | 0,62 | 4,02 | — „ |

Der Stickstoff des Präparates wurde gut ausgenutzt (bis auf 3,74 % bei Präparat I und 1,84 % bei II). — Der Galaktogen-Kakao scheint ein mit 12½ % Galaktogen versetzter Kakao zu sein. Die Analyse desselben (III) und des zu seiner Herstellung benutzten Kakaos (IV) ergab folgende Werte:

1) Pharm. Centralh. 1902, 298.

2) Allg. med. Centralz. 1903, 599; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 805. 3) L'Orosi. 4) Chem. Centralbl. 1901, II, 944.

| | Wasser | Proteïne | Fett | Alkaloïde | Asche |
|---|---|---|---|---|---|
| III | 8,26 | 27,13 | 26,20 | 1,47 | 6,43 % |
| IV | 6,07 | 16,71 | 26,45 | 1,12 | 5,47 „ |

*Zur Darstellung eines amylolytische und proteolytische Fermente, Kohlenhydrate und Eiweiß enthaltenden Nährmittels* verfährt man nach Krause[1]) so, daß man die Diastase und das Pepsin zunächst getrennt einer mehrstündigen Einwirkung von verdünnter Zitronensäure bei Zimmertemperatur überläßt. Dann setzt man zuerst die Diastase den Kohlenhydraten zu unter gleichzeitiger Zugabe von Calciumphosphat und mengt die Substanzen innig, wobei die vorher gelösten Fermente gleichsam durch den Kalk ausgefällt werden. Weiter erfolgt dann der Zusatz des Eiweißstoffes mit den Pepsinfermenten und einer kleinen Menge Alkohol, die die Konservierung der Fermente begünstigt. Schließlich wird dem Präparate noch so viel organische Säure (Zitronensäure, Weinsäure, auch Kohlensäure) zugesetzt, daß es sauer reagiert. Dann treten keine nachträglichen Fermentwirkungen ein, sondern es behalten die Fermente ihre ursprüngliche Wirksamkeit.

Dr. *Plönnis' Myogen* ist tierisches Eiweiß und besteht aus 4.52 % Wasser, 93,17 % verdaulicher Stickstoffsubstanz, 0,16 % Ätherextrakt und 1,17 % Asche. Dieses Eiweiß wird nach einem besonderen Verfahren so gewonnen, wie es ursprünglich vorhanden. 1 kg des Myogens entspricht 27 l Milch oder 7 kg Eiern, bezw. 4,5 kg besten Beefsteakfleisches. Es soll infolge seiner feinsten Vermahlung und seines Quellungsvermögens so leicht verdaulich sein, daß es auch bei geschwächter Verdauungstätigkeit völlig ausgenutzt wird. Es ist ein geruch- und geschmackloses, sehr feines Mehl, unbeschränkt haltbar, nicht feucht werdend und sich nicht zersetzend. Dargestellt wird es von der Internationalen Heil- und Nährmittel-Compagnie, G. m. b. H., in Leipzig[2]).

Dr. *Plönnis' Hämatin-Eiweiß* wird aus Blut von als gesund anerkanntem Schlachtvieh nach einem Verfahren, durch welches die physiologisch wertvollen Bestandteile eine chemische Veränderung nicht erleiden, gewonnen. Das zu 90—95 % darin enthaltene tierische Eiweiß ist leicht und fast vollständig verdaulich. Außer diesem sind die im Blute vorkommenden Nährsalze, darunter die Eisen- und Phosphorsäure-Verbindungen vorhanden, letztere hauptsächlich in Form der Lecithin-Phosphorsäure. Es ist ein völlig geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, trotzdem leicht verdauliches Pulver, das tee- oder eßlöffelweise in Schokolade, Milch u. dergl. genommen wird. Eine Steigerung der Gabe kann unbesorgt geschehen. 100 g dieses Präparates sollen 700 g Hühnerei (ungefähr vierzehn Eiern) entsprechen. Der Eisengehalt stimmt mit dem des Liquor Ferri albuminati des Deutschen Arzneibuches überein. Dargestellt wird es von der Internationalen Heil- und Nährmittel-Compagnie, G. m. b. H., in Leipzig[3]).

*Darstellung eines nahrhaften, gegen äußere Einflüsse unempfindlichen Blutpräparates.* D. R.-P. No. 135351 von Chemische Fabrik Zwönitz in Zwönitz i S. Arterienblut des Rindes wird, nachdem es in bekannter Weise von Fibrin befreit und mit dem gleichen Volumen Äther durchgeschüttelt worden ist, an einem dunklen, kühlen Orte so lange stehen gelassen, bis sich im unteren Teile eine klare Schicht, das Oxyhämoglobin, abgesondert hat. Hierauf wird das vom Äther nicht befreite Oxyhämoglobin im Vakuum bei 40° eingedampft, und zwar unter Zusatz eines nach einem bestimmten Verfahren hergestellten Malzauszuges. Dieser verhütet die Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin während des Eindampfens und verleiht dem Präparate einen hohen Nährwert; gleichzeitig wirkt der noch im Oxyhämoglobin befindliche Äther auch im Vakuum bis zur völligen Beseitigung der Luft pilztötend und trägt so zur Erlangung eines bakterienfreien Präparates bei. Der dem Oxyhämoglobin beigegebene Malzauszug wird auf folgende Weise gewonnen: 1000 T. besten Gerstenmalzes werden

1) Chem.-Ztg. 1902, 209. 2) Pharm. Centralh. 1902, 506.
3) Ebenda.

grob gepulvert, mit 1000 T. Wasser von 20° übergossen, bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren zwei Stunden stehen gelassen, sodann mit 4000 T. destillierten Wassers von 70° übergossen und eine Stunde lang unter öfterem Umrühren auf dem Dampfbade auf 60° erhalten. Hierauf wird abgegossen, der Rückstand abgepreßt und die noch warme Flüssigkeit klar filtriert. Das so erhaltene Filtrat wird 7875 T. Oxyhämoglobin beigemengt [1]).

*Ueberführung von Leim in ein Nährpräparat.* Brat [2]) ist ein Verfahren zur Überführung von Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Nährpräparat patentiert worden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Leim in wässeriger Lösung unter Zusatz geringer Mengen Säuren oder Alkalien bei Temperaturen unter 100° mehrere Stunden erwärmt, die Lösungen sodann neutralisiert und nach Befreiung von den entstandenen Salzen zur Trockne eingedampft werden. Zur Darstellung werden 250 g Gelatine in 2500 ccm Wasser gelöst und nach Hinzufügen von 50 g Salzsäure während sechs Stunden über dem Wasserbade auf 60 bis 70° erhitzt. Nach Neutralisation mit Soda werden durch 24stündige Dialyse die gebildeten und vorhandenen Salze entfernt. Die dialysierte Flüssigkeit wird filtriert und bei gelinder Temperatur eingedampft. Man erhält etwa 180 g eines porösen, leicht pulverisierbaren Produktes. Nach einem weiteren Verfahren werden 250 g Gelatine in 2500 ccm Wasser gelöst und mit 40 g Soda auf 90° unter Rühren während sechs Stunden erwärmt, mit Salzsäure neutralisiert und wie oben behandelt. An Stelle von Salzsäure können auch Schwefelsäre, Schwefligsäure, Phosphorsäure, bezw. an Stelle der Soda andere schwach alkalische Substanzen verwendet werden. Die Dialyse kann bei Anwendung von Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Fällung (mit Kalk) ersetzt werden.

*Untersuchung von Fleischextrakten und deren Ersatzmittel;* von K. Micko [3]). Verf. hat folgende Präparate zu vergleichenden Untersuchungen herangezogen: Liebigs Fleischextrakt, Toril, Bovos, Vir, Bios, Maggis Suppenwürze und Bouillonkapseln, Sitogen und Ovos.

*Wuk, ein Ersatzmittel für Fleischextrakt.* Neben anderen neueren Fleischextraktsurrogaten hat sich das als Fleischwürze empfohlene Hefepräparat Wuk (aus Würze und Kraft zusammengezogen) ganz besonders gut eingeführt. Dasselbe enthält nach dem Berichte von C. Fr. Hausmann in St. Gallen 22,94 % Wasser, 24,79 % Asche und 52,25 % organische Substanz. Die Asche enthielt 10.8 % Kochsalz und 6,64 % Phosphorsäure ($P_2O_5$); die organische Substanz enthielt an Stickstoff 6,26 % = 39,11 % Eiweißsubstanz. Der in Alkohol lösliche Teil dieses Pflanzenextraktes beträgt etwa 88 % gegenüber 58 % im Fleischextrakte. Da die sonstigen Bestandteile des Wuk sich in denselben Grenzen halten wie bei einem Fleischextrakt, so ist also der Nährwert ganz bedeutend. Der Geschmack und Geruch dieses leicht und klar im Wasser löslichen Präparates wird als angenehm bezeichnet [4]).

*Ovos, ein Hefeeiweißpräparat;* von A. Wolff [5]). Unter dem Namen Ovos kommt ein Pflanzenfleischextrakt aus Hefe in den Handel, welches sehr geeignet sein dürfte, dem tierischen Fleischextrakt scharfe Konkurrenz zu bereiten. Es dürfte deshalb von Interesse sein, etwas Näheres über seine Darstellung und Zusammensetzung zu erfahren. In den Hefezellen sind Eiweißstoffe enthalten, die den im Fleischsaft sich findenden geschmacklich sehr

1) Pharm. Ztg. 1902, 900. 2) Durch Pharm. Centralh. 1902, 53.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1902, 193. 4) d. Pharm. Ztg. 1902, 859. 5) Pharm. Ztg. 1902, 210.

nahe stehen und beim Eindampfen ihrer Lösungen Fleischextraktgeruch verbreiten. Öfters war schon der Gedanke aufgetaucht, diese reichen Eiweißstoffe auch als Ernährungsquelle für den Menschen aufzuschließen, jedoch fehlte es an brauchbaren Methoden. In jüngster Zeit ist nun dieses Problem in befriedigender Weise gelöst worden. Die Ovos-Gesellschaft in Berlin arbeitet nach folgendem Verfahren: Die Hefe, wie sie die Brauereien anliefern, wird zunächst mit Wasser angerührt und mehrmals gründlich ausgewaschen, um Hopfenbitterstoffe zu entfernen. Nach ca. 12 Stunden wird das Wasser zum letzten Mal abgehoben, die Hefe in Filtersäcke gelassen und gepreßt. Die ausgepreßte Hefe wird in einem offenen Kochgefäß mittels Dampf gekocht, wodurch ein Platzen der Zellen und dadurch ein Herausquellen des Zellsaftes resp. Protoplasmas herbeigeführt wird. Die dadurch entstehende dickflüssige Masse wird ausgepreßt, der abfließende Saft filtriert und im Vakuum zur richtigen Konsistenz eingedampft. Ein anderes Verfahren ist Louis Aubry und der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München patentiert. Die Hefe wird durch Waschen mit 1%iger Lösung von kohlensaurem Ammonium entbittert und trocken abgepreßt. Die nahrhaften Bestandteile werden aus den Zellen durch osmotischen Druck herausgeholt. Die Hefe wird mit 5—10% Kochsalz innig gemischt, worauf schnell Verflüssigung eintritt. Die Zellen scheiden ihren flüssigen, eiweißhaltigen Inhalt aus, Kochsalz tritt ein und wirkt lösend auf die noch vorhandenen Eiweißstoffe. Die ganze Masse wird nach dieser Behandlung aufgekocht, ausgepreßt, geklärt und eingedampft. Das resultierende Präparat ist von brauner Farbe, entweder von pastenförmiger oder sirupöser Konsistenz, von angenehm würzigem Geruch und erfrischendem, kräftigem Geschmack. Seine Lösung in warmem Wasser gibt nach Zugabe einer entsprechenden Salzmenge eine wohlschmeckende Bouillon, die noch erheblich gewinnt, wenn man eine Suppenkräuterabkochung hinzugibt. Eine Analyse des Ovos, ausgeführt von Dr. Lebbin, ergab für

| | Ovos: | tierisches Extrakt: |
|---|---|---|
| Wasser | 27,36 % | 28,30 % |
| Asche | 10,92 „ | 12,30 „ |
| Eiweiß | 40,27 „ | 21,07 „ |
| Phosphorsäure | 5,31 „ | 5,39 „ |
| Extraktivstoffe ohne Nährwert | 21,45 „ | 31,31 „ |

Nach Lebbin soll ferner der gesamte Stickstoff sich in Form nutzbarer Eiweißstoffe vorfinden im Gegensatz zu den tierischen Extrakten, welche den größten Teil des Stickstoffs in Form nicht weiter verwendbarer Basen (Kreatin und Kreatinin) enthalten.

*Herstellung eines Nährextraktes aus Hefe.* Die bisher aus Hefe bereiteten Nährextrakte zeigten alle einen gewissen störenden bitteren oder brenzlichen Nebengeschmack, und zwar nach den Untersuchungen des Patentinhabers deshalb, weil im ersten Stadium entweder mit zu geringen Wassermengen gearbeitet oder die Mischungen von Wasser und Hefe auf Temperaturen gehalten wurden, die den Wohlgeschmack des Extraktes beeinflussen. Zur Vermeidung dieser Mängel wird nach vorliegender Erfin-

dung die Hefe in kleinen Mengen unter Vermeidung wesentlicher Temperaturschwankungen in eine größere Wassermenge eingetragen, die auf eine zum sofortigen Abtöten und Platzen der Hefezellen geeignete, jedoch das Koagulieren des Hefeeiweißes vermeidende Temperatur erhitzt ist. Das erhaltene Produkt wird darauf nach längerem Stehen filtriert und in bekannter Weise eingedampft. D. R.-P. 130362. M. Elb, Dresden.

*Gewinnung von Hefeextrakt.* Bierhefe wird zuerst mit angesäuertem Wasser (25 g Weinsäure auf 1 hl Wasser), dann mit 5%iger Chlornatriumlösung, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen und 7—8 Stunden auf 72—92° erwärmt. Die Flüssigkeit wird abgeseiht und bis zur gewünschten Dichte eingedampft. Man erhält ein Hefeextrakt, das Fleischextrakt ersetzen kann, dieselben Nährstoffe wie letzteres, außerdem auch eine geringe Menge nicht koagulierender, größtenteils peptonisierter Eiweißstoffe enthält. Russ. Priv. 6200. A. Schmidt[1]).

## Konserven und Konservierungsmittel.

Die *Eierkonserve „Puregg“* wird angeblich aus frischen Eiern bereitet, die von der Schale befreit und entwässert werden. Eine Analyse des Produktes ergab nach E. Jenkins[2]) 7,42 % Wasser, 3,56 % Asche, 46,38 % Eiweiß und 35,60 % Fett Es waren ferner geringe Mengen eines Teerfarbstoffes und Salicylsäure vorhanden.

In den meisten *Konserven von Pilzen,* die im Jahre 1901 in Massachusetts untersucht wurden, waren nach R. E. Leach[3]) Salicylsäure oder Benzoesäure nachzuweisen.

*Ueber die Kultur der Bataten auf den Azoren* berichtete ausführlich L. Bernegau[4]). Er hält dieselbe als Zwischenkultur bei Kola-Anpflanzungen für beachtenswert, empfiehlt besonders die Dörrbatate, mit Dörrkartoffeln gemischt, als aromareiche, schmackhafte Kartoffelkonserve. Auch zur Herstellung von Weingeist kann die Batate dienen, ferner kann sie als Futtermittel Verwendung finden.

*Über die Frischhaltung und Färbung der Nahrungs- und Genußmittel;* von H. Rühle[5]). Im Anschluß an das neue Gesetz, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, bespricht Verf. die Gründe, welche ein allgemeines Verbot der Benutzung von Konservierungsmitteln rechtfertigen. — Um zu einem Schlusse für oder gegen die Zulässigkeit von Frischhaltungs- und Färbemitteln für Fleisch und Fleischwaren im besonderen und Nahrungsmitteln im allgemeinen zu kommen, kann man, abgesehen von den bisherigen gesetzlichen Bestimmungen und von wissenschaftlichen Versuchen, nach denen Mittel, wie schweflige Säure, Borsäure, Borax u. s. w., in kleineren Mengen entweder garnicht oder nur in beschränktem Maße wirken, und in größeren Mengen verwendet, in gesundheitlicher Hinsicht nicht unbedenklich sind und des öfteren auch zu Täuschungen über den wirklichen Wert der Ware führen, nach Rühle auch noch die folgenden Erwägungen in Betracht ziehen: 1. Wenn behauptet wird, daß die Bevölkerung nur durchaus schön aussehende Hackwaren verlangt, so kann das nicht allgemein und nur insofern zutreffen, als die Verzehrer gute und unverdorbene Waren begehren, denn nur ein Teil der Lieferanten

---

1) Durch Chem.-Ztg. 1902, 971. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 211.
3) Rev. intern. falsif. 1902, 32. 4) Tropenpflanzer 1902, 285.
5) Chem. Ztschr. 1902, 465.

verwendet derartige künstliche Mittel. Nach einer Massenuntersuchung hatten z. B. von den Metzgern in Nürnberg nur 29 %, in Dresden 52 % schwefligsaures Salz zur Erhaltung der roten Farbe des Fleisches gebraucht. 2. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß durch Verwendung derartiger Mittel gelegentlich bereits verdorbenen oder wenigstens unansehnlich gewordenen Waren wieder ein besseres Aussehen gegeben wird, also über den wahren Zustand der Ware eine Täuschung erzeugt werden soll und somit der ehrliche Handel sowohl für den Käufer wie für den Verkäufer geschädigt wird. 3. Aber auch bei Verwendung dieser Mittel für frische Waren wird denselben doch nur der Schein einer besseren Beschaffenheit, also nur das ursprünglich bessere Aussehen, nicht aber der ursprünglich bessere, d. i. höhere Genußwert, erhalten. Aus allen diesen Gründen kann die Zulassung von Frischhaltungs- und Färbemitteln — mit Ausnahme von Kochsalz und Salpeter — weder für Fleisch noch für alle anderen Lebensmittelwaren des Handels gutgeheißen oder stillschweigend geduldet werden.

*Über die Konservierung von Getränken mit chemischen Mitteln vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege;* von Hagemann[1]). Verf. gibt eine Zusammenstellung der Literatur über die Konservierung von Getränken mit chemischen Mitteln. Er schließt aus den bisher erschienenen Arbeiten, daß für Milch jedes chemische Konservierungsverfahren zu verwerfen ist. Für die alkoholischen Getränke ist eine radikale Beseitigung der chemischen Konservierungsmittel zur Zeit noch nicht angängig; wir bedürfen der schwefligen Säure bei der Weinbehandlung unbedingt und möchten die Salicylsäure bei der Behandlung des Bieres für den Export nicht entbehren. Für die Haltbarmachung von Fruchtsäften sind empfehlenswerte chemische Zusatzmittel nicht vorhanden und auch nicht von nöten. Die Methoden der chemischen Desinfektion des Trinkwassers sind, so weit sich dies bisher beurteilen läßt, als wertvolle Errungenschaften zu betrachten.

*Über die Wirkungen der Borsäure und des Borax auf den tierischen und menschlichen Körper mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zum Konservieren von Nahrungsmitteln*; von E. Rost[2]).

*Über die Wirkungen der Borverbindungen auf den Organismus* berichtete Schmidt[3]) auf Grund der im Reichsgesundheitsamte über diese Fragen angestellten Untersuchungen. Spezifische Wirkungen auf die Schleimhäute, wie Reizungen, Entzündungen, Verätzungen bringen sie erst in sehr großen Gaben hervor. Dagegen erzeugen sie leicht Diarrhöen. Von Bedeutung ist aber die verminderte Ausnutzung der Eiweißnahrung im Darme, die schon nach kleinen Mengen eintritt (0,5 g). Gleichzeitig tritt eine Verminderung des Körpergewichts ein, die von einem Mehrverbrauche

1) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. 1902, XXIII, 345.
2) Arb. Kaiserl. Ges.-Amt. 1902, 19, 1—69. 3) Chem.-Ztg. 1902, 673.

an Fett herrühren muß. Dazu kommt noch, daß die Borsäure nur sehr langsam vollständig aus dem Körper wieder ausgeschieden wird. Etwa 50 % werden allerdings innerhalb der ersten zwölf Stunden mit dem Harne aus dem Körper entfernt, während zur Ausscheidung der anderen Hälfte fünf bis neun Tage notwendig sind. Die alkalische Reaktion des Borax bewirkt eine sehr starke Hemmung der Labgerinnung. Milch, die noch nicht 0,5 % Borax enthielt, konnte mit einer Labmenge, mit der sie ohne Boraxzusatz innerhalb zehn Minuten gerann, überhaupt nicht mehr zum Gerinnen gebracht werden. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß der Borax und auch Borsäure beim Einbetten von Fleischwaaren in die pulverisierten Präparate sowohl in frisches, wie geräuchertes Fleisch in ziemlicher Menge und bis zu beträchtlicher Tiefe eindringen. Hiernach können also die Borpräparate keineswegs zu den wirkungs- und gefahrlosen Stoffen gerechnet werden, und ihre Verwendung zur Nahrungsmittelkonservierung gibt doch zu schweren Bedenken Veranlassung.

*Über die Wirkung der Borsäure auf den Stoffwechsel des Menschen* stellte Rubner[1]) interessante experimentelle Untersuchungen an Menschen an und kommt zu dem Ergebnis, daß bei den Versuchspersonen, welche borsäurehaltige Nahrungsmittel zu sich genommen hatten, Änderungen in der Kothausscheidung eingetreten waren, woraus auf eine geringere Verwertung der Nahrung an und für sich geschlossen werden konnte; ebenfalls war eine Gewichtsabnahme der Personen wahrnehmbar. Ferner stieg die Kohlensäure- und Wasserdampfausscheidung, und ein bedeutend größerer Umsatz der stickstofffreien Stoffe konnte festgestellt werden. Die Borate üben demnach einen den Fett- und Kohlenhydratumsatz steigernden Einfluß aus. Durch den ständigen Genuß von borsäurehaltigen Nahrungsmitteln — bekanntlich beträgt der Zusatz der Borsäure nicht selten über 3 % — können daher bedeutende Veränderungen im Stoffwechsel eines Menschen hervorgerufen werden. Wie Rubner feststellte, kann ein Mehrverbrauch an Energie von 22 % hierdurch herbeigeführt und der Umsatz der stickstofffreien Stoffe um fast 30 % erhöht werden. Die Verminderung des Fettbestandes im menschlichen Organismus aber kann zu einer gesundheitlichen Schädigung Veranlassung geben, unter Umständen auch zu einem rascheren Zusammenbruch des eiweißhaltigen Materials führen. Welche schwerwiegenden Folgen hieraus namentlich für die Kinderernährung, dann bei alten und körperlich herunter gekommenen Personen, bei Genesenden sich durch fortgesetzten Genuß borsäurehaltiger Nahrungsmittel ergeben müssen, liegt wohl auf der Hand. Ein grundsätzliches Verbot borsäurehaltiger Zusätze zu Nahrungsmitteln ist demnach nur mit Freuden zu begrüßen.

*Über den Einfluß des Borax auf den Stoffwechsel des Menschen;* von R. O. Neumann[2]).

---

1) Hyg. Rundsch. 1902, 161. 2) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1902, 89—96.

*Über den Einfluß der Borsäure auf die Ausnutzung der Nahrung*; von A. Heffter[1]).

*Über die quantitative Untersuchung des Ablaufs der Borsäureausscheidung aus dem menschlichen Körper;* von G. Sonntag[2]).

*Über den Einfluß der Borsäure und des Borax auf den Stoffwechsel von Kindern*; von Tunnicliffe und Rosenheim[3]): Verff. kommen auf Grund von Versuchen an 4 Kindern zu dem Resultate, daß weder die Borsäure noch der Borax eine irgendwie erkennbare nachteilige, vielmehr eher hie und da eine günstige Einwirkung auf den Eiweiß-, den Phosphor- und Fettumsatz zeigten.

*Über den Mißbrauch der Borsäure;* von W. Dosquet-Manasse[4]).

*Die angebliche Unschädlichkeit von Borsäure im Fleische*; von Franz Hofmann[5]). Von einzelnen Interessenten der Fleischwarenindustrie wird mit größtem Nachdrucke die volle Harmlosigkeit und Unschädlichkeit chemischer Zusätze zu Fleischwaren betont. Abgesehen davon, daß die Beimischung von 1 bis 2 % fremder Stoffe zu Fleisch und Fleischwaren auch eine Minderwertigkeit um 1 bis 2 % bedingt und deshalb rechtlich ebenso zu verwerfen ist, wie der Zusatz von 1 oder 2 % Wasser zu Bier oder Milch oder von 1 oder 2 % Kalk- bezw. Sandstaub zu Mehl und Gewürzen, ist die Behauptung der Unschädlichkeit dieser Zusätze nicht zutreffend. Daß die Borsäure durchaus kein gleichgültiger oder gar günstiger Zusatzstoff zu den Lebensmitteln ist, beweist folgendes. Hunde, die mehrere Tage mit 2,5 % borsäurehaltigem Fleisch gefüttert wurden, zeigten im Magen und im Darmkanale tiefgreifende pathologische Veränderungen. Bei Kaninchen, denen eine 1-, bezw. 3 %ige Borsäurelösung in den Darmkanal eingeführt war, ließen sich schon nach 1½ Stunden schwere Veränderungen der Darmwandungen erkennen. Fische gingen in einer Borsäurelösung von nur 0,25 % bereits nach ein bis zwei Tagen zu Grunde; auch hier machten sich zunächst trotz der schwachen Borsäurelösung schwere Darmerscheinungen geltend, welchen sich eine außerordentlich starke Reizung der äußeren Hautbedeckung anschloß. Werden Frösche derartig in schwache Borsäurelösungen gesetzt, daß nur der untere Teil des Körpers von der Borsäurelösung berührt wird, so kennzeichnen sich auch hier die schwersten Schädigungen unter dem Einflusse der Borsäure. Mit voller Bestimmtheit kann nach diesen Versuchen, die demnächst eingehend veröffentlicht werden sollen, ausgesprochen werden, daß die Borsäure kein harmloser, unschädlicher Körper, sondern ein starkes Zellgift ist, dessen Gefährlichkeit für den Geniessenden mit der dargebotenen Menge und Konzentration steigt. Die Bevölkerung kann mit Recht verlangen, daß sie nachdrücklich geschützt wird vor der mißbräuchlichen Verwendung dieses Stoffes in Fleisch und

1) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1902, 97—109. 2) Ebenda 110—125.
3) Hyg. Rundsch. 1902, 564. 4) Berl. klin. Wochenschr. 1902, 1167.
5) Dtsch. med. Wchschr. 1902, 832.

Fleischwaren, und daß diese wichtigen Volksnahrungsmittel unverfälscht und frei von Chemikalien bleiben. Wer Verlangen nach Borsäurezusatz zu seiner Nahrung hat, vermag seinen Bedarf leicht durch Ankauf zu decken und kann dann soviel verzehren, wie ihm zweckmäßig und nützlich erscheint.

*Zur Beurteilung der Borsäure und des Borax als Fleischkonservierungsmittel*; von R. Boehm[1]). Wenn es sich um die Frage handelt, ob der Zusatz irgend eines fremden Stoffes zu einem unentbehrlichen Nahrungsmittel als Konservierungsmittel geduldet werden kann, so darf kein Zweifel daran bestehen, daß dieser Stoff für die menschliche Gesundheit unschädlich ist. Borax und Borsäure gehören nicht zu den stark wirkenden Giften; jedoch liegen hinlängliche Erfahrungen vor, daß der länger fortgesetzte medikamentöse Gebrauch dieser Stoffe Verdauungsstörungen, Hautausschläge etc. zur Folge haben kann. Vergiftungen mit tötlichem Ausgange sind in mehreren Fällen nach Einspritzung größerer Mengen von Borsäurelösungen in Körperhöhlen, einmal auch nach innerlicher Einnahme einer größeren Borsäuredosis vorgekommen. Schon hieraus folgt, daß man die Borverbindungen nicht zu den pharmakologisch indifferenten Stoffen zählen darf. Wenn nach dem Genusse borazierter Nahrungsmittel bisher Gesundheitsstörungen nicht bekannt geworden sind, dann kann dieser Umstand noch nicht als Beweis für die Unschädlichkeit des Genusses solcher Nahrung gelten. Die bis jetzt vorliegenden Experimente mit Borsäure und Borax an Menschen sind vollkommen ausreichend, um einen nachteiligen Einfluß der Borzufuhr auf die menschliche Ernährung darzutun. Es ist zu Gunsten der Borverbindungen auch auf das Vorkommen von Borsäure als normalen Pflanzenbestandteil hingewiesen worden. Dieser Umstand hat aber nicht die geringste Bedeutung bei der Beurteilung der Wirkung dieses Stoffes auf den menschlichen Organismus.

*Zur Analyse des Borax und Borsäurewirkung bei Fäulnisvorgängen nebst Studien über Alkali und Säureproduktion der Fäulnißbakterien*; von Rolly[2]).

*Eine Methode zur direkten gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln*; von A. Partheil und J. Rose[3]). Verff. bedienen sich zur Ausführung der Bestimmung eines besonders konstruierten Perforationsapparates. Die mit Salzäure angesäuerte Borsäurelösung wird in diesem Apparate mit frisch rektifiziertem Äther perforiert. Die Borsäurelösung darf weder Schwefelsäure noch Phosphorsäure oder größere Mengen Eisen enthalten. Zur Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln haben Verff. das Verfahren bisher bei Milch, Fleisch und Margarine erprobt. Zur Bestimmung der Borsäure in Milch werden 50 ccm Milch mit 1 g entwässerter Soda alkalisch gemacht und in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zunächst mit

1) Münch. med. Wchschr. 1902, 2049. 2) Arch. Hyg. 1902, 348 u. 412.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1049 (Abbild.).

kleiner Flamme verkohlt und dann weiß gebrannt. Die Asche wird mit Wasser aufgenommen und das Filtrat alsdann mit Salzsäure angesäuert. Zur Abscheidung von Phosphorsäure werden einige Tropfen Eisenchlorid hinzugefügt und mit Alkalilauge das überschüssige Eisenchlorid ausgefällt. Das alkalische Filtrat wird auf 10—15 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und dann mit Äther perforiert. Zur Bestimmung der Borsäure in Hackfleisch werden 20 g desselben mit 1 g entwässertem Natriumkarbonat in einer Platinschale zuerst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschranke getrocknet und der Rückstand erst mit kleiner Flamme verkohlt, dann im Muffelofen verascht und die Asche mit heißem Wasser ausgezogen. Das etwa 100 ccm betragende Filtrat wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und behufs Abscheidung der Phosphorsäure mit soviel Eisenchlorid (etwa 10 Tropfen) versetzt, daß eine schwach gelb gefärbte Lösung entsteht, welche alsdann mit Natronlauge übersättigt und wie bei der Milch weiter behandelt wird. Zur Bestimmung von Borsäure in Margarine werden 50 g Margarine unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser in einem Becherglase geschmolzen. Nachdem sich die wässerige Lösung unter dem geschmolzenen Fett abgesetzt hat, bringt man dieses durch Einstellen in kaltes Wasser zum Erstarren, sticht dann an zwei einander gegenüberliegenden Punkten der erstarrten Fettschicht mit einem Glasstab Löcher durch die Fettschicht und gießt durch eines derselben die wässerige Lösung ab. Diese Operationen werden noch dreimal mit je 20 ccm Wasser wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden alkalisch gemacht, eingedampft und verascht und die Asche wie oben behandelt, die Beleganalysen stimmen gut überein und lassen das Verfahren als sehr brauchbar erscheinen.

*Über die Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure*; von G. Carnielli [1]).

*Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure.* Zur Bestimmung kleinster Borsäuremengen empfiehlt A. Hebebrand [2]) ein kolorimetrisches Verfahren mittelst reinem Kurkumin; Bedingung ist, daß man mit alkoholischen, sehr stark saueren Flüssigkeiten arbeitet. Die aus den Nahrungsmitteln erhaltenen Borsäurelösungen werden mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft, stark geglüht und die Asche mit 5 ccm schwach angesäuertem (0,5 ccm HCl) Wasser behandelt. Die Lösung wird in ein Reagensglas gegeben, die Platinschale mit 15 ccm Alkohol nachgespült, dann 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugefügt und zu der mit Wasser abgekühlten Mischung genau 0,2 ccm einer 0,1 %igen Kurkuminlösung gesetzt. Nach dem Umschütteln und halbstündigem Stehenlassen vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer Farbenskala, die man sich in derselben Weise unter Verwendung bestimmter Mengen einer 1 %igen Borsäurelösung

1) Gaz. chim. Ital. 1901, 544; Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, 684. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, 55.

hergestellt hat. Die Färbung borsäurefreier Mischungen von Alkohol, Salzäure und Kurkumin ist grünlichgelb. Die Gegenwart von 0,1 mg Borsäure macht sich schon durch eine schwach bräunliche Färbung bemerkbar, während 10 mg Borsäure eine schön rosarote Färbung hervorrufen. Kochsalz und andere Salze scheiden sich aus dem Salzsäure-Alkoholgemisch ab und stören die Reaktion nicht. Es empfiehlt sich, die Reagensgläser zur Vergleichung der Farbentöne schräg auf einen weißen Untergrund zu halten. Die Kurkuminlösungen sind nicht lange haltbar. Zur Isolierung der Borsäure aus Margarine schüttelt man 20 g der Probe dreimal mit heißem Wasser aus, füllt die Lösung auf 300 ccm auf, filtriert und dampft 150 ccm nach Zusatz von möglichst wenig Sodalösung ein. — Besseren Wurstsorten mit wenig leimgebender Substanz kann die Borsäure gleichfalls mit Wasser entzogen werden. Von billigeren Sorten werden 20 g in einem Mörser zerrieben und mit 100 ccm wässerigem Alkohol (2 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser) etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (einfache Glasröhre) gekocht. Man bringt auf ein Filter, kocht den Rückstand noch zweimal mit Alkohol aus und wäscht mit heißem Alkohol nach. Ein aliquoter Teil des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrats wird schwach alkalisch gemacht, zur Trockne gebracht und verascht. Um die Verdunstung etwa gebildeten Borsäure-Aethylesters beim Eindampfen der schwach alkalischen Lösung, ehe Verseifung eintritt, zu verhindern, empfiehlt es sich, das alkalisch gemachte Filtrat vor dem Eindampfen kurze Zeit am Rückflußkühler zu erhitzen. — Milch wird alkalisch gemacht —, direkt eingedampft und verascht. Um die Vergleichsproben für die Borsäurebestimmung nicht jederzeit frisch herstellen zu müssen, schlägt F. Schaffer [1]) vor, genau eingestellte Farbstofflösungen aus Methylorange zu verwenden. Durch Salzsäurezusätze kann den Lösungen dieses Farbstoffes genau die gewünschte bräunlichrote bis rosarote Nuance erteilt werden. Diese Lösungen lassen sich im Dunkeln mehrere Wochen lang unverändert aufbewahren. Ihre Richtigkeit läßt sich mit wenig Mühe von Zeit zu Zeit kontrollieren.

*Über den Borsäuregehalt im frischen und geräucherten Schweineschinken nach längerer Aufbewahrung in Boraxpulver oder pulverisierter Borsäure* stellte E. Polenske [2]) Untersuchungen an und kam zu dem Ergebnis, daß sowohl bei frischen als auch bei geräucherter Waare, wenn dieselben in gepulvertem Borax oder Borsäure eingebettet sind, letztere in das Innere eindringen. Nach diesen Ergebnissen ist der Nachweis, ob borsäurehaltige, in Borax oder Borsäure verpackte geräucherte Schinken vor der Räucherung zum Zwecke der Konservierung mit Borax oder Borsäure behandelt worden sind, oder ob der gefundene Borsäuregehalt auf das Verpackungsmittel zurückzuführen sind, nicht mit Sicherheit zu führen.

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 479.
2) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1902, 167—168.

*Borsäure in Zitronen und Apfelsinen*; von Edm. O. v. Lippmann[1]). Vor längerer Zeit hatte Verf. einen Niederschlag zu untersuchen, der sich in einem zur Konzentration von Zitronensaft dienenden Vakuum abgesetzt hatte. Die Untersuchung ergab, daß der Niederschlag so gut wie ausschließlich aus wasserfreiem Calciumsulfat und einem (basischen?) Calciumsalze der Zitronensäure bestand, dabei konnte eine erhebliche Menge Borsäure nachgewiesen werden. Verf. untersuchte infolgedessen zunächst einige käufliche Zitronensäfte und dann auch rohe Zitronen mannigfaltiger Abstammung. In den meisten Fällen ergaben alle diese Objekte, und bei den rohen Früchten sowohl Schalen wie Säfte, intensive, oft sogar geradezu erstaunlich starke Reaktion auf Borsäure, ganz ebenso verhielten sich auch verschiedene Sorten von Apfelsinen, sowie einige andere Südfrüchte. Offenbar ist also die Borsäure in vielen, alltäglich benutzten Naturprodukten weit verbreiteter, als man in der Regel annimmt.

*Ein empfindliches Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd*; von Karl Arnold und Kurt Mertzel[2]). Formaldehyd besitzt die Eigenschaft, sich bei Gegenwart geringer Mengen von Ferrisalzen mit salzsaurem Phenylhydrazin rot zu färben. Ein Überschuß von Ferrisalz stört die Reaktion. Acetaldehyd in alkoholischer Lösung verursacht dieselbe Farbenänderung, aber zehnmal schwächer, in wässeriger Lösung nur im Verhältnis von 1 : 150. Mit Benzaldehyd, Chloral und Aceton tritt keine Rotfärbung ein. Die Reaktion ist folgendermaßen auszuführen: 5 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit werden mit 0,03 g Phenylhydrazinchlorid und 4 Tropfen Ferrichloridlösung und unter Abkühlung mit 10—12 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Bei wässerigen Flüssigkeiten verfährt man ebenso, fügt aber unter Kühlung noch soviel konzentrierte Schwefelsäure oder Alkohol hinzu, daß die trübe Flüssigkeit klar wird. Auf diese Weise kann noch 1 g Formaldehyd in 40000 g Wasser nachgewiesen werden. Zum Nachweis von Formaldehyd in Fleisch und Wurst schüttelt man je 5 g des zu untersuchenden zerkleinerten Materials mit 10 ccm absolutem Alkohol eine Minute lang kräftig durch, gibt durch ein trockenes Filter und behandelt 4 bis 5 g des Filtrats wie oben. Bei Abwesenheit von Formaldehyd wird die Flüssigkeit nur gelb. Zur Untersuchung von festen Fetten erwärmt man 5 g unter Schütteln mit 10 ccm Weingeist, setzt das Schütteln 1/2 Minute über kleiner Flamme ohne Aufkochen fort, kühlt ab, filtriert und prüft wie vorher. Bei Milch schüttelt man 10 ccm mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols kräftig durch, läßt absitzen, filtriert und prüft das Filtrat. Helle Biere werden wie alkoholische Flüssigkeiten untersucht, bei dunkeln Bieren wird man sich mit der roten Färbung des Schaumes beim Schütteln der Flüssigkeit nach Ausführung der Reaktion begnügen können. In zweifelhaften

1) Chem.-Ztg. 1902, 465.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr. und Genußm. 1902, 353.

Fällen versetzt man 5 ccm Bier mit 0,03 g Phenylhydrazin. 4 Tropfen Ferrichlorid und unter Kühlung mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Dann füllt man mit Äther auf 10 ccm auf, schüttelt, hebt 2,5 ccm von der Ätherschicht in ein trockenes Reagensglas ab, füllt mit Alkohol auf 4 ccm auf und fügt 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird deutlich rot gefärbt, falls Formaldehyd vorhanden ist in einer Verdünnung von 1 : 10000. Reines Bier gibt höchstens eine schwache Rotfärbung. Verff.[1]) geben noch eine andere Reaktion zum Nachweis des Formaldehyds in Nahrungsmitteln an; dieselbe gelingt noch in einer 25000fachen Verdünnung und kann direkt in Milch, Fier, Fleisch und Fetten vorgenommen werden. Man löst in 3 bis 5 ccm der zu prüfenden kalten Flüssigkeit ein erbsengroßes Stückchen salzsaures Phenylhydrazin, setzt 2 bis 4 Tropfen (nicht mehr) einer frischen oder alten 5- bis 10 %igen Natriumnitroprussidlösung und hierauf tropfenweise eine 10- bis 15 %ige Alkalihydroxydlösung (8 bis 12 Tropfen) hinzu, worauf sofort eine je nach der Menge des Formaldehyds blaue bis blaugraue, längere Zeit beständige Färbung entsteht. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann noch erhöht werden, wenn das Nitroprussidnatrium durch Ferricyankalium ersetzt wird. In alkoholischen Lösungen entsteht indes die scharlachrote Färbung erst dann, wenn so viel Wasser zum Alkohol gesetzt wird, daß das Ferricyankalium in der wässerigen alkoholischen Lösung gelöst bleibt. Für den Nachweis von Formaldehyd in Milch und Fleisch ist indes die Reaktion mit Nitroprussidnatrium zu empfehlen.

*Bestimmung des Formaldehyds;* von A. G. Craig[2]). Die vergleichenden Versuche des Verf. ergaben, daß die Verfahren von Blank und Finkenbeiner[3]) mit Wasserstoffsuperoxyd und von L. Legler mit Ammoniak die besten Resultate geben. Für das Ammoniakverfahren, das auf der Bildung von Hexamethylentetramin aus Formaldehyd und Ammoniak beruht empfiehlt Verf. folgende Ausführungsweise. Man bringt in ein 100 g Glas 25 ccm einer annähernd normalen Ammoniaklösung und soviel von der zu prüfenden Flüssigkeit, daß etwa 0,5 g Formaldehyd vorhanden ist. Die Flasche wird mit einem Gummistopfen verschlossen, zugebunden, bis an den Hals in kaltes Wasser gestellt und dieses zum Sieden erhitzt und eine Stunde im Kochen erhalten. Dann kühlt man die Flasche ab und titriert mit Normal-Schwefelsäure das überschüssige Ammoniak zurück. Als Indikator dient Methylorange, der erste merkbare Farbenumschlag ist maßgebend. Zugleich macht man in derselben Weise einen blinden Versuch ohne Zugabe von Formaldehyd. Die Differenz der verbrauchten Schwefelsäuremengen entspricht dem durch Verbindung mit dem Formaldehyd verschwundenen Ammoniak. 1 ccm N-Schwefelsäure entspricht 0.0601 g Formaldehyd.

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 246. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 638, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 685. 3) Dies. Ber. 1898, 301.

*Zum Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln* kann man nach H. Taffe [1]) das zu verwendende Gemisch von gleichen Teilen Äther und Petroleumäther mit Vorteil durch Petroleumäther allein ersetzen, der frei von schwer flüchtigen Anteilen ist und das spez. Gewicht 0,700 besitzt. Derselbe nimmt weniger Wasser auf und löst weniger freie Mineralsäuren.

*Ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Salicylsäure* beruht nach H. Pellet [2]) auf der Tatsache, daß eine Flüssigkeit, welche weniger als 0,06 bis 0,07 g Salicylsäure im Liter enthält, erst dann Salicylsäurehaltige Dämpfe abgiebt, wenn obiger Gehalt erreicht ist. Aus der Menge der Flüssigkeit läßt sich dann der Salicylsäuregehalt berechnen. Zur Ausführung des Verfahrens bringt man 20 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit in ein 50 ccm Kölbchen und erhitzt zum Kochen. In den entweichenden Dampf taucht man einen kalten Glasstab und bringt den daran kondensierten Wasserstopfen mit einem Tropfen einer 0,02 bis 0,03 %igen Eisenchloridlösung in Berührung. Sobald die Salicylsäurereaktion sich zeigt, enthält die Flüssigkeit 0,07 g Salicylsäure im Liter. Aus dem Volumen der zurückgebliebenen Flüssigkeit berechnet man alsdann den Gehalt an Salicylsäure. Enthält eine Flüssigkeit mehr als 0,07 g Salicylsäure im Liter, so muß entsprechend verdünnt werden. Bei Gegenwart von flüchtigen Säuren, welche die Reaktion stören, muß man die Salicylsäure zunächst mit Äther ausschütteln, den Ätherrückstand mit Benzin aufnehmen und alsdann die Salicylsäure in Wasser lösen.

Den von Lebbin und Kallmann [3]) bei Versuchen *über die Zulässigkeit schwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln* erhaltenen Resultaten gegenüber hält Kionka [4]) seine Ansicht über die Giftigkeit der schwefligsauren Salze aufrecht. Er weist durch Versuche an Hunden nach, daß das schwefligsaure Natron bezw. ein von ihm benutztes Präservesalz, auch wenn es nur in den üblichen Mengen als Konservierungsmittel dem Fleische zugesetzt wird, bei länger fortgesetztem Genusse schwere Blutvergiftungen hervorruft; es entstehen intravitale Gefäßverlegungen sowie Blutungen und entzündliche oder degenerative Prozesse, pathologische Veränderungen, die als Folgen der erstgenannten Wirkung aufzufassen sind. Bei zwei trächtigen Hündinnen traten Frühgeburten ein, die Jungen waren tot oder starben bald nach der Geburt. — Wenn schon im allgemeinen sich der Mensch Substanzen mit einer derartigen Blutgiftwirkung, wie sie den schwefligsauren Salzen zukommt (wenigstens was die Art der Reaktion von seiten der Gewebe betrifft), ganz ebenso verhält wie der Hund, so dürfen wir bei den Sulfiten vielleicht um so mehr zu einer solchen Übertragung der Befunde vom Hund auf Mensch berechtigt sein, als wir in der mitgeteilten Beobachtung (Schädigung der Gravidität) wohl ein direktes Ana-

1) Bull. Soc. Chim. Paris 1902, 701.
2) Annal. chim. analyt. 1901, 364—365.
3) Vergl. d. Bericht 1901, 520. 4) Dtsch. med. Wochenschr. 1902, 6.

logon erblicken dürfen. Wir werden daher zu der Annahme gedrängt, daß sich der Mensch den schwefligsauren Salzen gegenüber ebenso verhalte wie der Hund. Menschenversuche sind zur sicheren Entscheidung dieser Frage nicht nur aussichtslos, sondern geradezu unstatthaft. Zu ganz analogen Resultaten kam auch A. Schulz [1]) bei einer Reihe von Versuchen, welche er auf Veranlassung von Strassmann an 3 Hunden anstellte, welche Fleisch mit etwa 0,12 bis 0,13 % Meat-Präservekrystall erhielten. Sämtliche Hunde zeigten Krankheitserscheinungen, welche direkt gegen die Anwendung von Präservesalz sprechen.

*Schweflige Säure in getrocknetem amerikanischen Obst.* A. Beythien und Paul Bohrisch [2]) fanden in zahlreichen Proben getrockneter amerikanischer Kompottfrüchte, Aprikosen, Birnen, Pfirsichen, italienischen Brünellen, ungeheuere Mengen von schwefliger Säure. Frei von letzterer waren Pflaumen und Ringäpfel. In 9 quantitativ untersuchten Proben betrug der Gehalt an schwefliger Säure 0,22 bis 1,16 %, berechnet als $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Die nach Vorschrift küchenmässig zubereiteten Kompotte enthielten noch mehr als die Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure. In 100 g eines Aprikosenkompottes fand sich noch mehr als das Vierfache der von Präservesalzfreunden als zulässig bezeichneten Menge an schwefliger Säure vor.

*Zur Konservierung von Nahrungsmitteln* wird nach einem Patente für Bache-Wiig [3]) Sulfitcelluloseablauge eingekocht, um die flüchtigen Schwefelverbindungen zu entfernen und die Flüssigkeit dickflüssiger zu machen. In diese Lauge werden dann die zu konservierenden Nahrungsmittel, wie Äpfel, Birnen, Eier u. s. w., eingetaucht, wodurch sie mit einem dünnen Überzuge versehen werden, der vor dem Gebrauche leicht durch Abspülen mit Wasser entfernt werden kann.

*Zur Konservierung organischer Substanzen,* insbesondere von Nahrungsmitteln und tierischen Abfallstoffen, wenden Asche, Däubler und Stoessler [4]), nach einem deutschen Patente folgendes Verfahren an. Zunächst werden sie in geschlossenem Raume einem Gasgemisch von 95 % Stickstoff und 5 % Schwefeldioxyd ausgesetzt, dann in eine Mischung von geringen Mengen Formaldehyd, Acetaldehyd und Natriumnitrat mit wässeriger Kochsalzlösung eingelegt und schließlich wieder in das Gasgemisch gebracht. Zur Herstellung der Konservierungsflüssigkeit werden einer konzentrierten, aber nicht ganz gesättigten Kochsalzlösung 5 % Natriumnitrat und je nach der Beschaffenheit der Stoffe 0,5 bis 2 % Formaldehyd und 0,1 bis 0,5 % Acetaldehyd zugesetzt. Dann werden die Substanzen einer Lüftung mit gereinigter Luft unterworfen.

*Albo- und Rubrocarnit,* zwei zur Konservierung von Fleisch empfohlene Flüssigkeiten, sind nach F. Schaffer [5]), Borsäurelösungen. Die letztere enthielt zugleich einen roten Farbstoff, Ponceau, zum Färben von Wurstfleisch.

*Bonal,* ein Konservierungsmittel, besteht nach H. Mansfeld [6]) aus 18,13 % Kochsalz, 1,28 % Natriumsulfat, 5,0 % primärem Kaliumphosphat, 57,11 % Milchzucker, außerdem enthält es Wasser und Formaldehyd.

*Fungicide,* ein gärungshemmendes Konservierungsmittel für Zider und

1) Ztschr. f. Hyg. u. Infektkr. 1902, 128.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 401.
3) Chem.-Ztg. 1902, 281. 4) Ebenda 443. 5) Ebenda 1901, 704.
6) Ztschr. d. allg. österr. Ap.-Ver. 1901, 1094.

Süßweine, enthält nach E. Jenkins[1]) 7,98 % Natriumbikarbonat, 51,78 % benzoesaures Natrium und 40,24 % andere Stoffe, vor allem Senfsamenmehl.

## Getreide, Mehl, Brot und Backwaaren.

*Der Einfluß von Cyanwasserstoffgas auf Getreide- und andere Samen* ist nach Townsend[2]) in trockenem Zustande so gering, daß sie ohne Schaden solange damit behandelt werden können, um jede Spur von Tierleben zu vernichten. Nasse oder feuchte Samen werden viel stärker beeinflußt, wie der Verlust der Keimfähigkeit, der unter Umständen allerdings nur temporär ist, zeigt.

*Über eine eigenartige Wirkung von Hitze auf Hirse* berichtet L. van Itallie[3]). Es war ihm Hirse zur Untersuchung gebracht worden, die unangenehm roch; die einzelnen Körnchen waren zu einem Kuchen zusammengeklebt, in dem sich eben so viele gelbe, wie braune und auch schwarze Teilchen wahrnehmen ließen. Es sollte nachgewiesen werden, womit die Hirse vermischt sei. Zu diesem Zwecke weichte van Itallie einen Teil des Hirsekuchens in Wasser ein, brachte die klebrige Masse auf einen Trichter und wusch so lange mit Wasser nach, bis dasselbe farblos ablief. Der wässerige Auszug reagierte sauer und war von dunkelbrauner Farbe. Die gelben Hirsekörnchen schienen noch unverändert; aber bei den braunen und noch mehr bei den schwarzen Körnchen sah der Spelt, die Epidermis des Samens, sowie das Endosperm-Parenchym verkohlt aus, während die Stärkekörnchen größtenteils verquollen und in ihrem Äußeren verändert erschienen. Der wässerige Auszug wurde zum Teil mit Bleiacetat und Aluminiumhydroxyd zur polarimetrischen Untersuchung behandelt und zeigte im 200 mm Rohr eine geringe Abweichung (— 0° 6'). Die Prüfung auf Metalle, Salze und Säuren ergab nichts Absonderliches. Die Hauptmenge des Auszuges wurde mit Wasserdampf destilliert; das Destillat roch brenzlich und reagierte sauer. Es wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und bis auf einen kleinen Rückstand eingedampft, der dann mit Äther ausgeschüttelt wurde. Als der Äther verdampft war, blieben nach Kresol riechende Tröpfchen zurück, die auch als Kresol nachgewiesen werden konnten. Dann wurde die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Der stark saure Rückstand war Essigsäure. Daneben war ein phenolartiger Körper anwesend, der durch Sublimation in Form kleiner Blättchen erhalten und als Pyrogallol identifiziert werden konnte. In reinem Zustande konnte kein phenolartiger Körper abgeschieden werden. Der Verfasser sah sich durch den Nachweis der verschiedenen Produkte der trockenen Destillation, sowie durch das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung, veranlaßt, sein Urteil dahin zusammenzufassen, daß die Hirse nicht durch Mischung mit anderen Körpern, sondern infolge des Einflusses von Hitze sich so verändert habe.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 478.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 60. 3) Pharm. Weekblad 1902, 297.

*Über einen Eiweißkörper aus dem Maissamen;* von E. Donard und H. Labbé [1]). Beim Behandeln von mit Benzin entfettetem Maismehl mit heißem Amylalkohol geht ein Eiweißkörper in Lösung, der beim Versetzen des Filtrates mit Benzin ausfällt und nach dem Trocknen des Niederschlages ein weißes Pulver darstellt. Diese von den Verff. Maisin genannte Substanz enthielt neben 0,06 % Asche 54,72 % Kohlenstoff, 7,63 % Wasserstoff, 15,90 % Stickstoff und 0,80 % Schwefel. Sie ist unlöslich in Wasser und Salzlösungen, schwer löslich in kalten Alkoholen, leichter beim Erwärmen, sehr leicht in wässerigen oder alkoholischen Alkalilösungen. Die Ausbeute an Maisin betrug 4—4,5 % des Maismehles.

*Über die Zusammensetzung des harten Weizens und über die Konstitution seines Klebers;* von E. Fleurent [2]).

*Beziehungen zwischen Feuchtigkeit und dem natürlichen Gewicht des Weizens;* von Marion [3]).

*Über die Bewertung des Weizens und des Weizenmehles durch Backversuche;* von K. Komers und E. v. Haunalter [4]).

*Die Gewinnung von Kleber aus Weizen nach dem elsässischen Verfahren und ein Verfahren zur Vermeidung der fauligen Zersetzung des frischen Klebers in den warmen Jahreszeiten;* von E. Parow [5]).

*Die Nukleïnsäure des Weizenembryos;* von Th. B. Osborne und J. F. Harris [6]).

*Über die Bedeutung der Schälung und Zermahlung des Getreides für die Ausnutzung;* von K. B. Lehmann [7]).

*Bestimmung des feuchten Klebers in Mehlen;* von M. Arpin [8]).

*Beurteilung einiger Verfahren zur Wertbestimmung von Mehl;* von P. G. Iwanow [9]).

*Zur Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit* wird neuerdings ein „Artopton" genannter Apparat empfohlen. Nach vergleichenden Untersuchungen von Georg Barth [10]) läßt der Apparat die Qualitätsunterschiede verschiedener Mehle nicht genügend scharf hervortreten. Die Bestimmung des Klebers in Verbindung mit dem Wasserbindungsvermögen desselben bietet einen gewissen Anhaltspunkt für die Beurteilung eines Mehles. Die Glasigkeit

---

1) Compt. rend. 1902, 744. 2) Compt. rend. 1901, 944; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 168. 3) Ann. chim. anal. 1902, 8—10; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 166.

4) Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr. 1902, 1225; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 658. 5) Zeitschr. Spirit.-Industr. 1902, 238; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 168.

6) Zeitschr. physiol. Chem. 1902, 85; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 657. 7) Arch. Hygiene 1902, 178; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 662. 8) Annal. chim. anal. 1902, 325, 376 u. 416; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1004.

9) Dissertat. Petersburg 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 666. 10) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 449.

des Weizens steht zur Backfähigkeit des daraus erzeugten Mehles in Beziehung: je glasiger ein Weizen ist, desto größer wird im allgemeinen die Backfähigkeit des daraus bereiteten Mehles sein.

*Die Backfähigkeit des Weizens und ihre Bestimmung.* Das spezifische Gewicht des Brotes ist nach A. Maurizio[1]) ein vorzügliches Mittel zur Erkennung der Backfähigkeit des Mehles und der Körner. Produkte bester Qualität haben ein spezifisches Gewicht von 0,23—0,28, mittlerer Qualität bis 0,35, geringer Qualität 0,46 und mehr.

*Versuch einer quantitativen Bestimmung des Mutterkorns im Mehle;* von W. Mitlacher[2]). Verfasser empfiehlt auf Grund zahlreicher Versuche eine Methode, welche darauf beruht, das Volumen der in einem bestimmten Gewichte Mehles gefundenen Mutterkornfragmente durch das Mikroskop annähernd zu bestimmen, mit Hilfe des spezifischen Gewichtes das Gewicht derselben und dann das Verhältnis ihres Gewichtes zum Gewichte des Mehles zu berechnen.

*Über Unkrautsamen, besonders Kornrade, im Mehl;* von L. Medicus und H. Kober[3]). Verff. kommen in ihrer ausführlichen Arbeit zu folgenden Ergebnissen. Neu nachgewiesen und bestimmt wurden das Lecithin in der Kornrade und in Übereinstimmung mit N. Kruskal gefunden, daß das Agrostemmin kein besonderes Alkaloïd ist, sondern daß dasselbe Sapotoxin und Cholin enthält. Was den Nachweis von Kornrade im Mehl betrifft, so scheinen bei den diesbezüglichen Versuchen bis jetzt immer die ganzen gemahlenen Samen zugesetzt und darauf die Reaktion und die mikroskopische Untersuchung angestellt worden zu sein. Es werden nämlich immer die Bruchstücke der Hülsen als charakteristisch angeführt, während beim Vermahlen des Getreides auch bei den einfachsten Mühleneinrichtungen die ganze Hülse mit in die Kleie übergeht. Es leidet daher auch das Voglsche Verfahren an großer Ungenauigkeit; es lassen sich damit kaum 6 % und nach dem Verfahren von Uffelmann nur 10 % nachweisen. Es kann ferner auch der Nachweis eines geringen Zusatzes von Kornrade im Mehle nicht durch den Farbstoff der Samen geführt werden, da derselbe in der Pigmentschicht in zu geringen Mengen vorhanden ist; er muß sich vielmehr auf den Sapotoxingehalt derselben stützen. Es ist den Verff. gelungen, auf Grund des Löslichkeitsverhältnisses von Sapotoxin in Chloroform und absolutem Alkohol dasselbe in möglichst großer Menge aus dem Mehle zu gewinnen, und ist es auf diese Weise möglich, 1 % Kornrade bestimmt und leicht im Mehl nachzuweisen. Die Untersuchungen zeigten ferner, daß die Hofmannsche Reaktion zum Nachweise von Mutterkorn nicht allein für Mutterkorn charakteristisch ist, sondern auch bei Gegenwart

1) Landw. Jahrb. Bd. 31, 179; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 155. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 169.

2) Zeitschr. d. Österr. Ap.-V. 1902, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1902, 189.

3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1077.

von Kornrade eintritt, da auch der in Äther-Alkohol lösliche Kornradefarbstoff in die Natriumbikarbonatlösung übergeht. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß nur ein sehr hoher Gehalt an Kornrade erkennbare Reaktionen gibt. Isoliert wurden ferner aus Kornrade zwei Farbstoffe A und B, von denen A mit dem Sclererythrin und B mit dem Sclerojodin große Ähnlichkeit zeigt.

*Bananenmehl;* von E. H. Jenkins[1]). Das Mehl wird aus dem getrockneten und enthäuteten Fruchtfleische der Bananen hergestellt. Der Proteïngehalt ist nicht halb so groß wie der von Reis; der Nährwert des Bananenmehles beruht also hauptsächlich auf seinem Gehalte an stickstofffreien Extraktivstoffen. Verf. ermittelte folgende Zusammensetzung:

| Mehl aus | Wasser % | Proteïn % | Fett % | Stickstoff-freie Extrakt-stoffe % | Rohfaser % | Asche % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Porto Rico-Bananen | 13,43 | 3,50 | 0,47 | 79,82 | 0,54 | 2,24 |
| Florida-Bananen . . | 5,34 | 2,81 | 0.66 | 87,45 | 0,84 | 2,90 |
| Honduras-Bananen | 10,33 | 2,87 | 0,50 | 87,02 | 0,73 | 2,55 |

*Glutenmehl.* Glutenmehl ist nach Angabe von Wintgen[2]) ein in den Handel gebrachtes Mehl, welches den drei- bis vierfachen Klebergehalt wie gewöhnliches Mehl besitzt und als Zusatz für wenig backfähige Mehle dienen soll. In Südrußland werden die dunklen Weizenmehle auf Stärke verarbeitet. Der denselben entzogene Kleber wird mit Mehl vermischt, angeteigt und nach einem besonderen, nicht näher bekannten Verfahren getrocknet und als solches unter dem Namen Glutenmehl in den Handel gebracht.

*Die Weizen- und Maisstärke des Handels;* von O. Saare[3]). In einer Tabelle veröffentlicht Verf. die Ergebnisse der Untersuchungen von den im Handel gangbaren Erzeugnissen der deutschen Weizen- und Maisstärkefabrikation.

*Die quantitative Bestimmung der Kartoffelstärke (Granulose).* Nach Albert Kaiser[4]) fällt man die verkleisterte Stärke bei Gegenwart von essigsaurem Natron mit Jod, führt die Jodstärke durch alkoholisches Kali in Stärke über und wiegt diese. Zur Analyse nimmt man möglichst 1%ige Stärkelösungen. Man verkleistert die Stärke und versetzt 50 ccm der erkalteten Lösung mit 10 g Natriumacetat, erwärmt auf 50° und fällt unter Rühren mit 25 ccm Jodlösung (5 g Jod, 10 g Jodkalium zu 1000 ccm). Ein geringer Jodüberschuß ist unerläßlich. Nach dem Absitzen bringt

1) 23. Jahresber. der Connecticut Agricult. Experim. Stat. für 1900. New-Haven Conn. 1900, 156; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 667. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 289.
3) Ztschr. f. Spiritus-Industr. 1901, 502 u. 512; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 364.
4) Chem.-Ztg. 1902, 180.

man den Niederschlag auf ein gewogenes Filter und wäscht ihn mit einer Lösung von 3 g Natriumacetat in 100 g destilliertem Wasser genügend aus. Nach völligem Ablaufen der Flüssigkeit spült man den Niederschlag mit Weingeist in eine Porzellanschale, versetzt mit etwa 5 ccm einer 5%igen alkoholischen Kalilauge und erwärmt gelinde. Hierbei entfärbt sich die Jodstärke rasch unter Zurücklassung amorpher Stärke. Man säuert dann mit einer alkoholischen Essigsäurelösung genügend stark an, läßt einige Zeit stehen (die Stärke hält energisch Alkali zurück) und gibt durch das früher benutzte gewogene Filter. Nach 8maligem Auswaschen mit heißem Weingeist, Verdrängen desselben durch absoluten Alkohol, Äther und nach 4stündigem Trocknen bei 120° wird in geschlossenem Raume gewogen. Der Filterinhalt muß sich nach dem Verkleistern mit Wasser fast klar lösen, anderenfalls ist das Rückständige (Stärkemehlcellulose etc.) nach dem Trocknen von der Stärke zu subtrahieren. — Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung der Stärke in Gegenwart dextrin- und zuckerhaltiger Flüssigkeiten.

*Ein neues Stärkepräparat für Konfitüren und Crèmes.* Das auf besondere Weise aus Stärke hergestellte Produkt ist nach Frehse[1]) in kochendem Wasser völlig unlöslich, gibt aber nach kurzem Aufkochen mit Wasser beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. Die Stärke behält auch nach dem Kochen ihre mikroskopische Struktur sowie das Bläuungsvermögen durch Jod bei, ist also leicht auffindbar. Eine Mischung, die zur Bereitung eines Vanille-Crèmes mit Milch bestimmt war, enthielt 90% Zucker, 9% des neuen Stärkepräparates, 1% vanillierten Farbstoff.

*Ueber die Ausbeute der Mehle an Brot;* von Balland[2]). Die Backversuche wurden mit Teigmengen von 2 kg bis herab zu 250 g angestellt und hierzu ein Teig aus frischem Mehl von 26% Glutengehalt verwendet, der 45% Wasser enthielt. Den Broten wurde teils eine runde, teils eine längliche Form gegeben. Die Brotkrume der runden Brote enthielt, wie der Teig, 45, die der länglichen Brote etwas weniger (38—43%) Wasser. Das einzelne Brot zeigte einen um so höheren Wassergehalt, je weniger Kruste im Verhältnis zum Brotgewicht vorhanden war. Es steht demnach die Brotausbeute im engsten Verhältnis zur Größe der Kruste, und infolgedessen auch zum Gewicht des Teiges und zur Form des Brotes. Es können 100 kg ein und desselben Teiges je nach Umständen 70—85 kg Brot liefern. Es liegt auf der Hand, daß der Nährwert des Brotes mit steigender Ausbeute an Brotgewicht abnimmt. Dem entsprechend dürften die Brote bei einem Verkauf nach Gewicht nicht gleich hoch bewertet werden.

*Ueber die Umwandlung von frischem Brot in altbackenes;* von L. Lindet[3]).

*Studien über Brot und Brotbereitung an der Universität von Minnesota 1899 und 1900;* von Harry Snyder[4]).

*Chemisch-sanitäre Untersuchung des in Jurjew käuflichen Brotes;*

---

1) Annal. chim. anal. applic. 1901, 210. 2) Compt. rend. 133, 251—52. 3) Compt. rend. 1902, 908; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 173. 4) U. S. Departm. of Agricult. Washington, Bull. 101; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 171.

von J. F. Masing[1]). Verf. untersuchte 79 Brotproben und stellte die Resultate in einer Tabelle zusammen.

*Studien über die Acidität des Brotes, ihre Ursachen und ihre beste Bestimmungsmethode*; von K. B. Lehmann[2]).

*Über die Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot und die Beantwortung der Frage, ob dasselbe mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzufügung eines anderen Fettes als Milchfett gebacken ist.* Die von Weibull angegebene und durch Polenske verbesserte Methode zur Bestimmung des Fettes im Brot ist nach J. C. Berntrop[3]) umständlich und zeitraubend. Nach letzterem kocht man am besten 150 g oder mehr Brot mit 500 ccm Wasser und 100 ccm starker Salzsäure in einem Kolben 2 Stunden lang am Rückflußkühler, kühlt auf Zimmertemperatur ab und filtriert durch ein benetztes entfettetes Saugfilter. Den Rückstand wäscht man bis zum Verschwinden der saueren Reaktion mit kaltem Wasser aus, trocknet eine Stunde bei 100—110°, zerreibt mit ausgeglühtem Sand und extrahiert mit Äther, Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff. Aus der Reichert-Meisslschen Zahl des erhaltenen Fettes kann man sehen, ob zum Backen des Brotes Milch oder ein anderes Fett als Milchfett oder nur Wasser genommen worden ist. Der Fettgehalt von 10 untersuchten Weizenmehlen betrug durchschnittlich 1,68 %, die Reichert-Meisslsche Zahl war 1,8.

*Zum Nachweis von Natriumcarbonat und Alaun* in Teigwaren wendet Grimaldi[4]) die Farben-Reaktionen mit Blauholz und Alizarin an: Blauholz-Reaktion: Zu der angefeuchteten, fein gepulverten Substanz, welche den dritten Teil eines Reagensglases füllt, setzt man einige Tropfen einer frisch bereiteten Blauholzlösung und etwas Alkohol und schüttelt gut durch. Hierauf füllt man das Reagensglas mit gesättigter Kochsalzlösung auf und läßt dasselbe bis zum Erscheinen der charakteristischen violetten Färbung stehen. Alizarin-Reaktion: 0,25 bis 0,5 g fein gepulverter Nudeln werden mit einigen Tropfen einer 1%igen alkoholischen Alizarinlösung angefeuchtet, etwas Wasser wird hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Eine entsprechende rote Farbe verrät die Anwesenheit von Alaun. Sind die Teigwaren mit Naphtholgelb gefärbt, so muß man den Farbstoff durch Einwirkung von Chlor vorher zerstören. In der Provinz Florenz kommt ein Präparat Acidofugo genannt in den Handel, welches das Sauerwerden des Teiges und eine Nachgärung verhindern soll. Dasselbe besteht aus Natriumbicarbonat und Alaun.

*Die Brotsurrogate in Hungerszeiten und ihre Ausnutzung im menschlichen Verdauungskanal;* von F. Erismann[5]).

*Sandhaltiges Brot* wurde von H. Kreis[6]) beobachtet. Das-

1) Dissertat. Jurjew 1901; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 667. 2) Arch. Hyg. 1902, 214; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 661. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 121.
4) Ztsch. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 868. 5) Zeitschr. Biolog. 1901, 672; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 668.
6) Ber. d. kantonal. Labor. Basel-Stadt 1901, 8.

selbe, ein Schwarzbrod, verursachte deutliches Knirschen zwischen den Zähnen und enthielt 0,18 % Sand, das dazu verwendete Mehl 0,42 %. Dieser geringe Sandgehalt machte sich beim Kauen so deutlich bemerkbar, daß das Brot als ungenießbar zu bezeichnen war. Der Sand machte sich im frischgebackenen Brote weniger bemerkbar, als im Brote, das schon mehrere Tage alt und hart geworden war.

*Über fadenziehendes Brot* arbeiteten O. v. Czadek und K. Kornauth [1]); auch sie führen die Krankheit auf Kartoffelbazillen, besonders Bacillus mesentericus panis viscosi zurück. Durch Kaltstellen der Brote nach dem Backen, durch Zusatz geringer Mengen Milchsäure (4 : 1700 g) zum Teig oder durch halben Ersatz des erforderlichen Wassers durch saure Molke läßt sich die Krankheit verhindern. Als Quelle der Infektion betrachten Verff. lediglich das Mehl, nicht aber die Hefe.

*Ursachen des Schleimig- oder Fadenziehendwerdens der Nahrungs- und Genußmittel.* Die Ursachen des Schleimig- oder Fadenziehendwerdens der Nahrungs- und Genußmittel, sowie von organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten überhaupt führt J. Tillmanns [2]) in einer umfangreichen, interessanten Arbeit stets auf niedere Pilze zurück. Beim Brot und bei der Milch sind bisher nur Bakterien, bei den alkoholischen Genußmitteln und Zuckerlösungen dagegen auch Sproß- und Fadenmycelpilze aufgefunden worden. Eine große Anzahl verschiedener Pilzarten besitzen die Fähigkeit, schleimige Zersetzungen hervorzubringen. Die schleimige Zersetzung des Brotes wird stets durch Bazillenarten mit sehr widerstandsfähigen Sporen hervorgerufen. Dieselben gelangen teils durch die Hefe, teils durch den Sauerteig in den Teig. Häufig sind sie bereits im Mehl enthalten und vermehren sich in demselben bei niedriger Temperatur und niedrigem Feuchtigkeitsgrade. Die Brot-Schleimbakterien bilden aus Stärke Dextrine und Zucker, ferner auch mehr oder weniger Säuren (Essigsäure und Milchsäure), aus den Proteïnverbindungen lösliche, stickstoffhaltige Abbaustoffe, Albumosen, Peptone, Amine, Amide, bis herab zu Ammoniak. Die Bakterienarten, welche in der Milch fadenziehende und schleimige Körper erzeugen, sind morphologisch und physiologisch vollkommen verschieden. Einige derselben gehören zu den Milchsäurebakterien, andere, und zwar die meisten, vergären den Milchzucker zu flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren, sowie gasförmigen Stoffen. Die Schleimbildung in Nahrungs- und Genußmitteln ist auf eine Verquellung der Membran der Pilzzellen zurückzuführen, eine schleimige Gärung tritt anscheinend nicht ein. Die Schleimkörper, in einigen ist die Anwesenheit von Galaktan nachgewiesen worden, enthalten anscheinend sämtlich vorwiegend Verbindungen aus der Gruppe der Kohlenhydrate, dieselben sind teils in Wasser zu colloidalen Lösungen quellbar, teils un-

1) Österr. landw. Versuchs-Wesen V, 885.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 737 u. 945.

löslich, geben die Zellulosereaktionen nicht, reduzieren Fehlingsche Lösung ebenfalls nicht direkt, zerfallen aber beim Kochen mit Salzsäure in reduzierende Zuckerarten.

*Über ein neues celluloserseiches Brot*; von Robert Barany[1]). Für die Verwendung bei Darmträgheit, Fettleibigkeit und Diabetes wurde mit gutem Erfolge Brot benutzt, das auf Veranlassung von v. Noorden aus Weizenschrot von ganzem Korn unter Zusatz von Cellulose hergestellt wurde. Dasselbe enthielt 31,6—31,8 % Wasser, 2,05—2,25 % Stickstoff, 5,81—6,14 % Fett, 40,65—40,70 % Kohlenhydrate und 6,14—6,43 % Cellulose. Von der Stickstoffsubstanz wurde $^1/_4$—$^1/_3$ mehr im Kothe ausgeschieden als bei gewöhnlicher gemischter Kost. Die Fettausnutzung ist eine sehr gute, während Kohlenhydrate sehr reichlich in den Koth übergehen.

*Anamyl-Brot.* Mit diesem Namen bezeichnet L. Sarason ein kohlenhydratfreies Brot für Zuckerkranke. Dasselbe wird aus Mandelmehl unter Zusatz von 20 % Roborat und etwas Salz hergestellt[2]). Zum Anteigen wird ein „Sauerwasser" benutzt, das in der Art hergestellt wird, daß kräftig gegorener Sauerteig in Wasser fein verteilt und absetzen gelassen wird; auf diese Weise sättigt sich das Wasser mit den schmackhaften, aromatischen Stoffen des Sauerteiges. Um die etwa 7 % Zucker aus dem Mandelmehl zu entfernen, läßt Sarason den Zucker durch starke Hefegärung zerstören, indem er den Teig mit Hefe ansetzt und so lange gären lässt, bis er wieder in sich zusammenfällt; vor dem Backen wird der Teig dann noch einmal gründlich durchgearbeitet. Das auf diese Weise hergestellte Brot schmeckt im Gegensatze zu anderen derartigen Präparaten ganz brotähnlich und enthält nur Spuren (etwa 0,2 %) von invertierbaren Kohlenhydraten bei einer fast vierzehntägigen Haltbarkeit.

*Diabetikergebäck*; von Heinrich Zellner[3]). Man beginnt neuerdings der strengen Diät der Diabetiker wieder mehr Aufmerksamkeit zu schenken, nachdem man erkannt hat, daß noch immer peinlichste diätetische Maßnahmen mit die besten Waffen zur Bekämpfung der Zuckerkrankheit sind. Die strenge Diät wird sich darauf beschränken müssen, daß der Diabetiker Zucker und stark zuckerhaltige Nahrungsmittel ganz meidet — Kohlenhydrate in möglichst geringen Mengen zu sich nimmt. Eine Diät, bei welcher die gesamten zuckerbildenden Substanzen, auch in der kleinsten Menge, verboten sind, — läßt sich auf die Dauer garnicht durchführen; schon deshalb nicht, weil die Diabetiker bei dem absoluten Fernhalten von Kohlenhydraten sehr bald körperlich herunterkommen. Die Industrie hat es sich seit langem zur Aufgabe gemacht, den Forderungen der Mediziner gerecht zu werden und — möglichst kohlenhydratfrei — dasjenige Nahrungsmittel herzustellen, welches der Zuckerkranke am schwersten entbehrt: „das Brot". Während es theoretisch nicht schwer erscheint, die geeignete Zusammensetzung für kohlenhydratarmes Diabetikerbrot zu finden, stellen sich der Ausführung der Idee in praxi große Schwierigkeiten entgegen. Es müssen doch an Stelle der fortgelassenen Menge an Kohlenhydraten Ersatzsubstanzen Anwendung finden. Diese dürfen dann einerseits die Backfähigkeit des Teiges nicht beeinträchtigen, andererseits den Geschmack nicht verschlechtern oder so verändern, daß das hergestellte Gebäck kein „Brot" mehr ist. Dann wurden unangenehm schmeckende Backwaren erzielt, wenn man einen großen Teil der Kohlenhydrate durch Eiweiß zu ersetzen versuchte. Am geeignetsten erwies sich noch der Kleber, doch konnte man auch mit seiner Hilfe nur verhältnismäßig wenig Kohlenhydrate fortlassen. Die im Handel befindlichen Brote für Diabetiker haben noch immer einen Kohlenhydratgehalt von 36—47 %. — Nun hat sich neuerdings gezeigt, daß das Nährmittel „Roborat" im hohen Grade backfähig ist, und ist durch dieses Präparat mit seinem Eiweißgehalt von 85 % endlich die

---

1) Wien. med. Wchschr. 1902, 411; durch Chem.-Ztg. 1902, Rep. 75.
2) D. Mediz. Ztg. 1902, 52. 3) Apoth.-Ztg. 1902, 217.

Möglichkeit gegeben, ein außerordentliches kohlenhydratarmes Brot herzustellen. — Die bekannte Konditorei von F. W. Gumpert in Berlin hat eine Abteilung für hygienische Backwaren eingerichtet und fabriziert Roboratbackwaren für allgemeine Zwecke der Krankenernährung und Roboratgebäck für Zuckerkranke. Die Firma hat sich unter Kontrolle des „Institut für medizinische Diagnostik" gestellt und wurden vergleichende Analysen ausgeführt, deren Ergebnisse in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind:

| | Wasser | Kohlenhydrate | Eiweiß | Fett | Asche | Cellulose u. nährfreie Extraktstoffe a. d. Differenz berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | % | % | % | % | % |
| Aleuronat-Brot (Einfach Porter) von Gericke . . | 27,05 | 46,96 | 17,30 | 0,46 | 1,62 | 6,61 |
| Ergon-Brot von Rademann . | 37,21 | 45,54 | 12,75 | 0,32 | 2,68 | 1,50 |
| Diabetiker-Weißbrot von Rademann . . . . . . . | 35,88 | 42,58 | 17,46 | 0,32 | 0,90 | 2,96 |
| Aleuronat-Brot (Doppelt Porter) von Gericke . . | 35,12 | 40,42 | 19,55 | 0,66 | 0,92 | 3,33 |
| Aleuronat-Brot von Günther, Frankfurt a. M. . . . . | 33,18 | 39,00 | 15,85 | 0,90 | 1,37 | 9,70 |
| Diabetiker-Schwarzbrot von Rademann . . . . . . | 38,75 | 35,90 | 12,52 | 2,88 | 2,07 | 7,88 |
| Roborat-Diabetiker-Weißbrot | 36,44 | 26,55 | 21,00 | 12,08 | 1,32 | 2,61 |
| Roborat-Diabetiker-Schwarzbrot . . . . . . . . | 37,46 | 18,10 | 24,11 | 11,40 | 2,12 | 6,31 |

Aus dieser vergleichenden Übersicht lassen sich die Schlüsse ohne weiteres ziehen. Besondere Aufmerksamkeit verdient der Fettgehalt des Roboratbrotes. Derselbe ist etwa zwölfmal so groß, wie derjenige der bisher im Handel befindlichen Diabetikerbrote. Fett wird von den Zuckerkranken sehr gut vertragen und bildet den besten Ersatz für Kohlenhydrate. Was den Geschmack betrifft, so sagt Ebstein: „Das Roboratbrot ist ein so menschenwürdiges Nahrungsmittel, daß es Diabetiker als Brot werden vollkommen gelten lassen".

*Bakteriologische Untersuchungen über Mehlteiggärung*; von Wilh. Holliger [1]).

*Die Anforderungen der Nahrungsmittelchemiker an Teigwaren und deren praktische Durchführbarkeit*; von Popp [2]).

*Neuere Beiträge zur Beurteilung und Untersuchung der Teigwaren des Handels*; von A. Juckenack und R. Sendtner [3]).

Die Frage: *ob man beim Kochen erkennen kann, ob Teigwaren (Eiernudeln) gefärbt sind oder nicht*, beantwortet Schindler [4]) dahin, daß dies nicht der Fall ist, da sich der in den Teigwaren befindliche Theerfarbstoff beim Kochen an das Proteïn bindet und nur bei solchen Nudeln zum Teil in Wasser übergeht, welche wenig in kaltem Wasser lösliches Proteïn und viel Farbstoff ent-

1) Centralbl. Bakteriolog. II. Abt. 1902. 305. 361. 395. 473 u. 521.
2) Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, 403; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 663.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 997.
4) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 286.

halten. Gefärbte Eiernudeln zeigen daher im allgemeinen dasselbe Aussehen, als wenn sie stark mit Eigelb versetzt waren.

*Nachweis von Teerfarbstoffen in Eierteigwaren.* 40—50 g der zerdrückten Ware werden nach Riechelmann und Leuscher [1]) in einem Erlenmeyer-Kolben mit 75 ccm Aceton und 10 ccm Wasser übergossen und $^3/_4$—1 Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. Nun gießt man die Flüssigkeit in einen anderen Kolben ab, destilliert das Aceton ab, verdünnt mit 25—30 ccm Wasser und läßt den Kolbeninhalt erkalten, so daß alles Fett erstarrt. Man filtriert durch ein angefeuchtetes Filter in ein Becherglas und erwärmt in dem Filtrate einen weißen Wollfaden $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Nimmt letzterer Farbstoff auf, so ist die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes erwiesen, der zu identifizieren ist.

*Zum Nachweis von Tropäolin in Eierteigwaren* bemerkt C. Brebeck [2]), daß der Weizen einen Farbstoff enthält, der die für Tropäolin maßgebenden Reaktionen nach Corcil, nämlich Violettfärbung des alkoholischen Auszuges sowie der daraus aufgefärbten Wolle mit konz. Schwefelsäure gibt und warnt vor falschen Schlüssen bei der Untersuchung von Teigwaren. Hierzu bemerkt G. Popp [3]), daß die alkoholischen Auszüge aus ungefärbten Wasser- und Eiernudeln, sowie aus den verschiedenen Weizenmehlen weder in saurer noch in neutraler Lösung einen Farbstoff an Wolle abgeben. Die alkoholischen Tropäolin oder verwandte Farbstoffe enthaltenden Auszüge geben auf Zusatz von Schwefelsäure sofort den Farbenumschlag in rot oder violett, während die alkoholischen Auszüge der Weizenmehle nach Zusatz von Schwefelsäure erst nach und nach Violettfärbung zeigen. Da das Vorhandensein einer Spur Zucker diese letztere Reaktion beschleunigt, so scheint dieselbe zu den Furfurolreaktionen zu gehören. Das Corcil'sche Verfahren ist daher bei richtiger Anwendung und bei Nichtunterlassung der Ausfärbungsprobe sehr wohl zur Erkennung der Tropäolinfarbstoffe geeignet.

*Zum Nachweis von Tropäolinen in Eierteigwaaren* empfiehlt W. Schmitz-Dumont [4]) das Befeuchten der Teigwaren mit verdünnter Salzsäure. Je nach der Stärke der künstlichen Färbung ändert sich die Farbe sofort oder innerhalb 15 Minuten und wird der Art des Farbstoffes entsprechend, blaßrot, ziegelrot, scharlachrot, kirschrot oder violett. Die bei Weizengries und Hafermehl wiederholt beobachtete Violettfärbung trat erst nach etwa 12 Stunden ein. Der Eifarbstoff beeinflußt die Reaktion nicht.

Bei der Prüfung von *Nudeln* auf Farbstoffe konstatierte E. Jenkins [5]), daß außer Kurkuma und Nitrofarbstoffen einige gelbe Farbstoffe Verwendung finden, die in Alkohol unlöslich sind. Sie lösen sich in salzsäurehaltigem Alkohol mit satter orangener

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 204. 2) Ebenda 397; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 665.
3) Ebenda 1902, 424 und 1903, 665. 4) Ebenda 424.
5) Ebenda 210.

Farbe, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in rosenrot übergeht. Nach einiger Zeit erscheint das Rot auch auf dem Filter und der ausgezogenen Masse. Es verschwindet auf Zusatz von Alkohol, erscheint aber nach dem Trocknen wieder. Ammoniak gibt eine goldgelbe Farbe. Wolle wird schmutzig gelb gefärbt, mit Salzsäure betupft rot. Diese Reaktionen deuten darauf hin, daß der Farbstoff nahe verwandt ist mit Methylorange.

*Jaune végétal*, eine gelbe Teigfarbe zum Färben von Nahrungsmitteln, nach dem Zeugnis eines Pariser Chemikers frei von schädlichen mineralischen und organischen Bestandteilen, erwies sich nach B. Fischer[1]) als Stannihydroxyd mit einem gelben Chinolinfarbstoff gemischt.

Unter dem Namen *Prodromos* wird nach Sendtner[2]) für Bäcker ein Eierzusatz zum Streichen von Backwaren in den Handel gebracht, der aus Kartoffelstärke besteht, die mit einem gelben Azofarbstoff gefärbt ist.

## Früchte und Fruchtsäfte.

*Über die Einwirkung gasförmiger Blausäure auf frische Früchte*; von H. Schmidt[3]). In Australien hat man neuerdings Versuche angestellt, frische, dem Verderben ausgesetzte Früchte durch Behandlung mit gasförmiger Blausäure zu konservieren. Verf. hat infolgedessen die Einwirkung von Blausäure auf frische Früchte studiert. Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, daß 1. alle Früchte im stande sind, gasförmige Blausäure aufzunehmen; 2. daß die aufgenommene Blausäure nur zum Teil wieder abgegeben wird, zum anderen Teil aber in den Früchten verbleibt, und zwar sehr wahrscheinlich an Zucker gebunden wird; 3. daß große Blausäuremengen abtötend auf die meisten Früchte (ausgenommen Pflaumen) einwirken und sie in Farbe und Konsistenz so verändern, daß sie unverkäuflich werden; 4. daß dem australischen Verfahren, Früchte durch Behandlung mit gasförmiger Blausäure vor dem Schimmeln und der Fäulnis zu schützen, eine Bedeutung nicht zukommt, weil eine Blausäureatmosphäre, wie sie, ohne die Frucht selbst zu schädigen, zur Anwendung gelangen kann, die Pilzsporen nicht tötet; 5. daß das Verfahren als nicht unbedenklich bezeichnet werden muß, weil, abgesehen von der möglichen Gesundheitsschädigung der die Arbeit ausführenden Personen, gewisse Früchte, z. B. Pfirsiche, auch aus sehr verdünnter Blauräureatmosphäre das Gas aufzunehmen vermögen, so daß beim Genuß dieser Früchte eine Gefahr für die menschliche Gesundheit nicht ausgeschlossen erscheint.

*Die klimatischen Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung verschiedener Äpfelsorten*; von R. Otto[4]). In den Jahren 1898 und 1900 wurde von der chemischen Abteilung der Versuchsstation des Kgl. pomologischen Institutes zu Proskau eine größere Anzahl von Äpfelsorten auf ihre chemische Zusammensetzung, insbesondere auf

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes Breslau 1901/2, 62.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 1132.
3) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-A. 1902, XVIII, 490.
4) Landw. Jahrb. 1902, 605; durch Chem.-Ztg. 1902, Rep. 252.

die bei der Obstweinbereitung in Betracht kommenden Bestandteile untersucht. Es sollte besonders festgestellt werden, 1. ob sich in der chemischen Zusammensetzung der gleichen Apfelsorten in den beiden Untersuchungsjahren wesentliche Unterschiede und ev. welche zeigten, 2. ob im bejahenden Falle diese Unterschiede wesentlich durch die verschiedenen Witterungsverhältnisse bedingt sind. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen geht hervor, daß die Äpfelsorten von 1900 gegenüber den gleichen Sorten von 1898 ganz erhebliche Unterschiede aufweisen, und zwar bestehen dieselben in folgendem: Im Jahre 1900 war die Mehrzahl ($^2/_3$) der gleichen Äpfelsorten bedeutend früher, manchmal um 14 Tage (in einigen Fällen um 22 und 45 Tage) früher lagerreif als 1898. Das spezifische Gewicht des Mostes war in der Hälfte der Fälle im Jahre 1900 höher als 1898. Einen ganz bedeutenden Mehrgehalt weist der Extraktgehalt des Mostes von 1900 in zwei Drittel aller Untersuchungen gegenüber dem von 1898 auf. Noch mehr kommt, insbesondere für die Obstweinbereitung, die sehr hohe Steigerung des Zuckergehaltes des Mostes von 1900 in Betracht, die in 13 von 18 Fällen festgestellt werden konnte. Der Gesamtsäuregehalt der Äpfelsorten von 1900 ist mit einer Ausnahme erheblich geringer als der von 1898. Beide der oben genannten Fragen sind daher in bejahendem Sinne zu beantworten.

*Reifestudien bei Äpfeln und weitere Beiträge zur chemischen Zusammensetzung verschiedener Äpfelsorten;* von R. Otto [1]).

*Die chemische Analyse des Apfels und einiger seiner Produkte;* von C. A. Browne jr. [2]).

*Über die Säurebildung in den Zitronen* berichtet E. Leuschner [3]), daß dieselbe zum Teil von der Art der Düngung der Bäume, zum größeren Teil aber von der Behandlung der Früchte nach der Ernte abhängig ist. Ferner ist es notwendig, die Früchte in einem ganz bestimmten Reifestadium zu pflücken und beim Export nicht gänzlich von der Luft abzuschließen. In Zitronen bauenden Ländern gesammelte Erfahrungen gingen dahin, daß die Früchte vollkommen grün vom Baume gepflückt werden müssen und die Frucht im Stadium für die weitere Behandlung keine Spur einer gelben Farbe erkennen lassen darf. Die auf diese Weise geernteten Früchte gelangen dann in ein Fermentierhaus. Die Temperatur wird auf etwa 50° während 2—3 Wochen konstant gehalten und reguliert. Dieser Prozeß soll bezwecken, den Zucker aus der Frucht auszuschwitzen, wie der Fachmann sich ausdrückt. Hierauf setzt man die Frucht einer niedrigeren Temperatur aus für unter Umständen einige Monate; dann erst ist sie fertig für den Markt und läßt den richtigen Säuregrad erkennen. Ein anderer Zweck wird noch durch den Fermentierprozeß ver-

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 467 u. 468.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 869; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 28. 3) Ztschr. f. öff. Chem. 1902, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1902, 200.

folgt, und derselbe besteht darin, die Schale dünner zu machen. Wenn die Frucht vom Baume genommen ist, besitzt sie eine sehr starke, schwammig-zähe Schale. Sobald der Zucker verschwindet und die Säure das Übergewicht erlangt, ist auch die Schale dünn geworden infolge des Oxydationsprozesses. Wird eine Zitrone überreif oder selbst nur reif, so wird damit auch ihre Schale sehr dick und außerdem macht sich ein großer Verlust an Säure leicht bemerkbar.

*Salicylsäuregehalt des Beeren- und Kernobstes.* Nach den Untersuchungen von Süss [1]) ist Salicylsäure ein integrierender Bestandteil der Erdbeeren. Er fand im Liter Preßsaft 2—3 mg Salicylsäure. Johannisbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Heidelbeeren, Preisselbeeren, Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Äpfel und Birnen sind frei von Salicylsäure.

*Über die chemische Zusammensetzung der Erdbeere (Fragaria vesca L.)*; von G. Paris [2]). Verf. untersuchte einige Proben von Erdbeeren aus der Provinz Avellino. Zunächst bestimmte er das mittlere Gewicht der Früchte und ihren Gehalt an Kernen sowie Saft, wobei die im Preßtuche und im Rückstande zurückgebliebene Flüssigkeit vernachlässigt wurde.

| Mittleres Gewicht | 1000 g Erdbeeren enthielten Kerne (aus der Differenz ber.) | Saft |
|---|---|---|
| g | g | g |
| 0,645 | 129 | 871 |
| 0,600 | 199 | 801 |
| 0,720 | 121 | 879 |

Die Proben bestanden aus unreifen Früchten, denn die Erdbeeren gelangen in der Provinz Avellino nicht zu einer vollkommenen Reife. Die drei Moste enthielten in 100 ccm g:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Extrakt . . . . . | 6,56 | 6,75 | 7,04 |
| Asche . . . . . . | 0,65 | 0,66 | 0,69 |
| Gesamtsäure . . . | 1,28 | 1,44 | 1,36 |
| Zitronensäure . . . | 1,17 | 1,22 | — |
| Äpfelsäure . . . . | 0,14 | 0,19 | — |
| Reduzierende Zucker | 3,04 | 1,28 | 3,00 |
| Saccharose . . . . | 0,34 | 1,23 | 0,51 |

Oxalsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Benzoësäure fehlten.

*Über die in einigen Früchten, namentlich Südfrüchten, enthaltenen Zuckerarten und organischen Säuren*; von Arthur Borntraeger [3]). Die Untersuchungen des Verf. erstreckten sich auf die Bestimmung von Oxal-, Wein-, Trauben-, Zitronen- und Äpfelsäure, sowie auf die Ergründung der Natur der Zuckerarten. *Diospyros lotus. Morgenländische Dattelpflaume.* a) Nach dem Ankauf untersucht. Die Gesamtfrucht enthielt 11,25 % Invertzucker, keine Saccharose und 0,88 % freie Säure (Äpfelsäure), daneben Gerbsäure. b) Nach dem Lagern untersucht. Die ganze Frucht enthielt 16,20 % Invertzucker, keine Saccharose, nur Äpfelsäure und zwar 0,51 %. *Diospyros virginiana. Virginische Dattelpflaume.* Die am 14. November gepflückten und untersuchten Beeren enthielten 15,40 % Invertzucker, keine Saccharose und 0,18 % freie Säure (= Äpfelsäure). *Diospyros Kaki L. Dattelfeige* In den sehr unreifen, sofort untersuchten Früchten fand Verf. 5,70 % Invertzucker, 0,40 % Saccharose (?) und 0,30 % freie Säure (Äpfelsäure). Neben Äpfelsäure war Gerbsäure nachweisbar. Die nach dem

1) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 488. 2) Chem.-Ztg. 1902, 248.
3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, 145.

Lagern untersuchten Früchte enthielten 6,54 % Invertzucker, keine Saccharose und 0,08 % Äpfelsäure. — Der Gehalt der reifen und überreifen Kakifrüchte an Invertzucker schwankte zwischen 10,73 und 15,86 %, an freier Säure zwischen 0,12 und 0,24 %. Saccharose war nicht vorhanden, von Säuren nur Äpfelsäure und ev. Gerbsäure. *Sorbus domestica L. Speierling.* Physiologisch reife Früchte. Als Invertzucker berechnet ergaben sich 14,42 % an reduzierenden Stoffen. Statt einer Linksdrehung von —3,3 Ventzke wurde eine solche von —7,0 im 200 Millimeter-Rohr beobachtet. Saccharose war nicht vorhanden, von Säuren nur 0,41 % Äpfelsäure. — Nachgereifte Früchte. 11,20 % reduzierende Stoffe (als Invertzucker ber.); statt —3,0 Drehung eine solche von —5,6. Von Säuren 0,25 % Äpfelsäure. — Stark überreife Früchte. 13 % reduzierende Stoffe; statt —2,7 Polarisation eine solche von —5,6; Äpfelsäure vorhanden, nicht bestimmt. *Mespilus germanica. L. Mispel.* Frisch gepflückte Früchte. 11,52 % reduzierende Substanzen; Ablenkung statt —3,9 —5,6; Saccharose nicht anwesend; von Säuren nur 1,38 % Äpfelsäure. — Nachgereifte Mispeln. 10,78 % reduzierende Stoffe, die genau das Drehungsvermögen des Invertzuckers besaßen; Äpfelsäure 1,02 %; Saccharose fehlte. — Überreife Mispeln. 8,79 % reduzierende Stoffe, eine Lösung dieser polarisierte statt —1,3 —3,2, Saccharose nicht vorhanden, 1,10 % freie Säure. *Arbutus Unedo L. Sandbeere.* Physiologisch reife Früchte. 10,31 % reduzierende Stoffe, eine Lösung polarisierte statt —1,2 —3,2; Saccharose nicht anwesend, von Säuren nur 0,66 % Äpfelsäure. *Musa Sapientium. Banane.* Unreife Früchte. Spuren einer reduzierenden Substanz, keine Saccharose, nur Äpfelsäure, und zwar 0,26 %. — Nachgereifte, aber noch unreife Bananen, 4,71 % auf Invertzucker berechneten, aber schwächer linksdrehenden Zucker, 7,24 % Saccharose, 0,19 % Äpfelsäure. *Eryobotrya japonica L. Japanische Mispel.* Unreife Frucht. In 100 ccm Saft 2,74 g Invertzucker, 4,30 g Saccharose, 1,75 g Gesamtsäure (auf Äpfelsäure berechnet), außer Äpfelsäure war Zitronensäure vorhanden, und zwar 1,12 g in 100 ccm Saft. Reife Früchte. In 100 ccm Saft 6 g Invertzucker, 4,94 g Saccharose und 0,6 g Gesamtsäure = Äpfelsäure. Zitronensäure war nicht mehr vorhanden, sie verschwindet also beim Reifen.

*Verdorbene getrocknete Pflaumen* wurden, wie E. v. Raumer und E. Spaeth[1]) berichten, wieder hergerichtet, indem man die Pflaumen über einen Kessel mit siedendem Wasser hielt, damit sie sich aufblähten, dann wurden sie mit Rizinusöl bestrichen und unter gute Früchte gemischt.

*Wallnüsse* werden, um sie lange frisch zu erhalten, zeitweise in Wasser gelegt. Diese Behandlung führt jedoch sehr leicht zu dem Übel, daß sich der Kern mit Schimmel überzieht; deshalb werden sie sehr häufig mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt. Mansfeld[2]) hat in 1 kg Nüsse 0,032 g freie schweflige Säure neben bereits gebildeter Schwefelsäure gefunden. Der Gebrauch, die Nüsse zu schwefeln, dürfte nicht zu billigen sein.

*Eingesalzene Zitronen- und Pomeranzenschalen;* von H. v. Wuntsch[3]). Die „Scorzetta in salmoia“, d. s. die in Salzwasser eingelegten Zitronen- oder Pomeranzenschalen, bilden auf Sicilien, speziell in Messina, einen ganz bedeutenden Handelsartikel. Das Konservieren der vorher vom Öl befreiten Schalen geschieht auf folgende Weise: Die Schalen werden meistens direkt am Hafen in

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 411.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1901, 730.
3) Ztschr. f. d. gesamt. Kohlensäure-Industr. 1901.

große Holzfässer geworfen und sodann reichlich mit Meerwasser übergossen. Nach einigen Tagen beseitigt man das Wasser und nimmt die Schalen wieder heraus. Nun gelangen dieselben in die zum Export bestimmten Versandtfässer, in welche sie sorgfältigst so hinein gepackt werden, daß jede Schale fest in der anderen liegt. In bestimmten Zwischenräumen bringt man auf die verschiedenen Lagen eine Schicht Kochsalz und gießt zuletzt, nachdem das Faß bis oben angefüllt ist, noch eine Quantität Meerwasser darauf. Letzteres durchsickert dann langsam die Schalenreihen, löst die Salzschichten nach und nach auf und bringt somit die resultierende Lake mit allen Schalen in gleichmäßige Berührung. Die so konservierten Schalen werden meistens nach England und nach Nordamerika verschifft, wo sich die dort umfangreich entwickelte Industrie der „Confectionery" mit ihnen beschäftigt. Entweder werden sie in dem Bestimmungslande zu Konfekt verarbeitet oder, was häufiger geschieht, mit Zucker zu Marmelade eingekocht. Die bekannten englischen „Jams" werden meistens aus Zitronen- oder Pomeranzenschalen unter Zusatz anderen wohlschmeckenden Obstes hergestellt. Ursprünglich, ehe die Scorzettamethode bekannt war, verwandte man nur unversehrte Zitronen oder Orangen, die in zwei Hälften geschnitten wurden, zum Einsalzen. Heute ist dieser Export wegen der Preisdifferenz nur noch gering. Die eingesalzenen Früchte heißen „Frutti in salmoia" oder im sicilianischen Dialekt „Salato". Neuerdings handelt man die „Scorzetta in salmoia" mit oder ohne „Essenzengehalt", d. h. im ersteren Falle macht der ausländische Käufer zur Bedingung, daß die eingesalzenen Schalen nicht erst zur Essenzen-Fabrikation gedient haben. Daß es ja auch nicht gleichgiltig ist, eine Fruchtmarmelade oder ein Konfekt aus ausgepreßten Schalen oder aus unversehrten, aromatisch schmeckenden und stark nach Essenz riechenden Schalen zu bereiten, liegt auf der Hand.

*Fruchtgelees, Marmeladen und eingemachte Früchte.* Der Wassergehalt wird nach E. Jenkins[1]) bestimmt, indem man eine flache, 8 cm im Durchmesser messende Aluminiumschale mit Glasstab wiegt und mit 2 g der zu untersuchenden Substanz, 10 g ausgeglühtem Sand und 50 ccm Wasser beschickt. Man mischt auf dem Wasserbade gleichmäßig durcheinander, verdampft zur Trockne, mischt zuletzt nochmals gut durcheinander und trocknet im Wassertrockenschrank bei 100°. Nach diesem Verfahren ist der Trockenprozeß fast in allen Fällen nach 15 Stunden zu Ende; Kontrollversuche ohne Wasser und Sand zeigten, daß selbst nach tagelangem Trocknen noch immer Gewichtsabnahme stattfand. Zur Polarisation löst man 13,024 g der Substanz in etwa 80 ccm Wasser, fügt 3 ccm Bleiessig nnd 2 ccm frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd hinzu, füllt auf 100 ccm auf, gibt durch ein trockenes Filter und polarisiert im 200 mm-Rohr. Sodann gibt man zu 50 ccm desselben Filtrats 5 ccm konzentrierte Salzsäure, mischt, stellt in ein kaltes

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 208.

Wasserbad und erwärmt schnell auf 68°, bei welcher Temperatur man 10 Minuten lang stehen läßt. Hierauf wird schnell abgekühlt, filtriert und im 220 mm-Rohr erst bei Zimmertemperatur, dann bei 86° polarisiert. (Zu welchem Zwecke bei letzterer Temperatur polarisiert wird, ist nicht ersichtlich.)

*Die Bestimmung des Rohrzuckers in gezuckerten Früchten;* von H. Schmidt[1]).

*Zur Bestimmung des Rohrzuckers in stärkezuckerhaltigen Fruchtkonserven* empfiehlt O. Schrefeld[2]) statt nach der amtlichen Anweisung den reduzierenden Zucker direkt und nach der Inversion gewichtsanalytisch zu bestimmen, die optische Inversionsmethode anzuwenden, da die dextrinartigen Substanzen des Stärkezuckers das Resultat bei der gewichtsanalytischen Methode stark beeinflussen.

*Die Polarisation von Früchten, Gelees, Marmeladen und Honig;* von L. M. Tolmann[3]). Bei der Herstellung von Gelees und Marmeladen wird der zugesetzte Rohrzucker durch vorhandene organische Säuren, Zitronen-, Äpfel- und Weinsäure, invertiert, um so stärker, je länger die Kochdauer beträgt. Eine vollständige Inversion fand Verf. bei der Untersuchung einer großen Zahl solcher Produkte sehr selten oder nie. Vor und nach der Inversion zeigte sich stets eine Zunahme der Linksdrehung, die aber nach Ansicht des Verf. nicht auf das Vorhandensein von Rohrzucker zurückzuführen ist, sondern auf die Einwirkung der Salzsäure auf Invertzucker, ein Umstand, der bereits von Lippmann (Chemie der Zuckerarten S. 800) beobachtet wurde. Diese Zunahme der Drehung ist nach Versuchen Verfs. proportional der angewandten Menge Salzsäure, während eine Änderung der Temperatur auf die Polarisation ohne Einfluß ist. Bei einer genauen Berechnung des Gehaltes an Rohrzucker neben Invertzucker nach der Clergetschen Formel ist daher auf die Menge der angewandten Salzsäure Rücksicht zu nehmen. Verf. hat versucht, die Größe der Korrektur festzustellen, jedoch sei diesbezüglich auf seine mit graphischer Darstellung erläuterten Ausführungen selbst hingewiesen.

*Zum Nachweis von Gelatine und Gelose in Eingemachtem.* Die Methode von Ménca[4]) zum Nachweise von Gelatine und Gelose ist folgende: Man unterwirft 100 g des Eingemachten der Dialyse; die Substanzen, welche auf der Membran des Dialysators hinterbleiben, werden abfiltriert, wodurch man die unlösliche Gelose isoliert. Das Filter und sein Inhalt wird mit Hilfe eines Gemisches von 1 T. Schwefelsäure und 3 T. Salpetersäure verbrannt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und läßt 24 Stunden absetzen. Man gießt vorsichtig ab und prüft den Rückstand mi-

1) Arb. Kaiserl. Ges.-Amt. 1902, 284—299; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 760. 2) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1902, 204; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 31. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 515; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 31. 4) Rev. intern. d. falsific. 1902, 94.

kroskopisch. Findet man darin die charakteristische Meeresalge Arachnoidiscus japonicus, so kann man sicher auf das Vorhandensein von Gelose schließen. In den Mustern von Gelose konnte man immer solche Diatomeen nachweisen. Nicht immer aber gelang es, Diatomeen in Eingemachtem zu finden, obwohl zur Herstellung derselben zweifellos Gelose benutzt worden war, weil die Hersteller die Gelose vor der Verwendung erst filtriert hatten. In diesem Falle verfährt man nach dem Verfahren von Desmoulière [1]) in der Weise, daß man 20 g der Substanz allmählich mit 100 ccm 90 %igem Alkohols versetzt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach 3 Stunden abgießt. Ein Teil des Niederschlages wird mit Ätzkalk erhitzt, wobei bei Gegenwart von Gelatine Ammoniak entweicht. Die Hauptmenge des Niederschlages wird in Wasser gelöst und ein Teil der Lösung mit Gerbsäurelösung, ein anderer Teil mit Pikrinsäurelösung versetzt. Bei Gegenwart von Gelatine entsteht in beiden Fällen ein Niederschlag. Der Nachweis der Gelose, eines aus Meeralgen gewonnenen Produktes, ist umständlicher. 30 g Substanz werden in einer 250 ccm enthaltenden Schale mit 10 ccm Wasser versetzt und unter Umrühren einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann allmählich 150 ccm 95 %igen Alkohols zugesetzt und nach 12 Stunden die Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen. Dieser wird durch Erwärmen in 50 ccm Wasser wieder gelöst, dann, um die Pectinstoffe abzuscheiden, Ätzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion zugefügt und 2—3 Minuten gekocht. Man koliert durch Leinwand, versetzt das klare Filtrat mit Oxalsäurelösung bis zu neutraler oder nur schwach alkalischer Reaktion, dampft auf 50 ccm ein, filtriert durch einen warmen Trichter und engt das Filtrat auf 7—8 ccm ein. Bei Gegenwart von Gelose erstarrt das Filtrat beim Erkalten. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gelatine muß diese nach dem ersten Eindampfen der von Pectinstoffen befreiten Flüssigkeit auf 50 ccm mit 2 ccm Formalin abgeschieden werden, wobei man zur Trockne dampft, den Rückstand mit 50 ccm Wasser unter Kochen aufnimmt und von der Gelatine abfiltriert.

*Die industrielle Bedeutung von Agar-Agar;* von N. W. Sokoloo, N. W. Schmelling und S. J. Lewites [2]). Verff. wurden mit einer Prüfung der Frage beauftragt, ob die wachsende Einfuhr von Agar-Agar der russischen Obstzucht keinen Schaden verursacht. Wie sich aus den gesammelten Daten erweist, wird Agar-Agar in Rußland weder als Appreturmittel in den Zeugdruckereien, noch als Klärmittel verwendet. In 2 %iger Lösung dient es zur Hervorbringung von Abdrücken dünnster Gegenstände, wo Gipsteig wegen seiner Klebrigkeit überhaupt nicht oder nur schwer verwendbar wäre. Mit Glyzerin werden aus Agar-Agar feine Pomaden zum Bestreichen der Hände hergestellt; in der bakteriologischen Praxis dient es als Nährboden. Der Versuch, Agar-Agar in die Pulverfabrikation einzuführen, blieb erfolglos. Die größte Nachfrage nach

1) Chem.-Ztg. 1902, 216. 2) Ebenda 1902, Rep. 63.

Agar-Agar herrscht in den Konditoreien. Es ersetzt hier in verschiedenen Pastillen, Marmeladen und Gelees die früher benutzte Gelatine. Nach Angabe der Fabrikanten gestattet der Zusatz von Agar-Agar einerseits die Zuckermenge im Fruchtteig der Marmeladen zu vergrößern, also letztere zu verbilligen, andererseits verlieren manche, besonders nicht ganz ausgereifte Apfelsorten beim Lagern den Bindestoff, können also ohne Zugabe eines Klebemittels zu Pastillen überhaupt nicht verarbeitet werden. Diese Angaben lehren, daß Agar-Agar nicht als Surrogat für Fruchtmassen, sondern nur als Ersatz der Gelatine dient; im Vergleich mit letzterer aber besitzt Agar-Agar als leicht lösliches Kohlehydrat höheren Nährwert, unterliegt nicht wie feuchter Leim der Fäulnisgärung, und während sogar die besten Handelssorten von Gelatine noch verschiedene Beimengungen enthalten, ist Agar-Agar auch von diesem Fehler frei. Daher sollte nach Ansicht der Verff. die Verwendung von Agar-Agar statt Gelatine, gegenüber welcher es auch eine höhere Gelatinierungsfähigkeit besitzt, auf keine Bedenken stoßen.

*Zum Nachweis von Cochenille in Fruchtgelees u. dergl.* [1]). Man schüttelt die verdünnten Fruchtgelees in bekannter Weise mit Amylalkohol aus. Ist der Amylalkoholauszug nach dem Ansäuern orangefarbig gefärbt und ein Teerfarbstoff nicht vorhanden, so liegt sehr wahrscheinlich eine Cochenillefärbung vor. Man wäscht dann den Amylalkoholauszug mehrmals mit Wasser und setzt zu dem einen Teil desselben Uranacetat, bei Gegenwart von Cochenille färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün. Den andern Teil macht man zur Bestätigung des Befundes mit Ammoniak alkalisch, wobei die Farbe in cochenillerot bis purpurrot übergeht.

*Zum Nachweis von Teerfarbstoffen in eingemachten Früchten, Marmeladen etc.* wird die zu untersuchende dünnflüssige Substanz — ev. ist mit Wasser zu verdünnen — nach Riechelmann und Leuscher [2]) mit 3—4 weißen Wollfäden von 20 cm Länge 1 Stunde gekocht. Hierauf wäscht man die Fäden mit kaltem Wasser von anhängenden Fruchtteilen und aufgesaugter Lösung rein und erhitzt sie in einem anderen Becherglase mit 20 ccm einer 2 %igen Ammoniaklösung ohne Rücksicht auf eintretende Farbenänderung etwa 1/4 Stunde. Alsdann nimmt man die Wolle heraus, säuert die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und färbt in dieser Lösung einen neuen Wollfaden aus. Ist dieser deutlich gefärbt, und erleidet die Farbe durch Ammoniak keine Veränderung, so ist die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes bewiesen, der näher zu bestimmen ist. Ähnlich verfährt auch E. Jenkins [3]). 25—50 ccm des Untersuchungsmaterials werden auf 100 ccm verdünnt und 10 Minuten lang mit 10 ccm einer 10 %igen Kaliumbisulfatlösung und einem Stück weißer Wolle gekocht, welche letztere zuvor mit 0,1 %iger Natronlauge ausgekocht und mit Wasser gründlich ausgewaschen war.

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 201. 2) Ebenda 1902, 205.
3) Ebenda 1902, 208.

Die Wolle wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Eine schwach lila oder braune Farbe, die mit Ammoniak in grün übergeht und nach dem Waschen in Wasser nicht wieder auftritt, rührt von der Frucht her. Teerfarbstoffe haften auf der Wolle und sind weiter zu prüfen.

*Die Untersuchung eines selbst gepreßten Brombeersaftes* gab nach B. Fischer[1]) folgenden Befund: Spez. Gewicht bei 15° 1,0257. In 100 ccm sind enthalten: Extrakt direkt 5,51, indirekt 6,95, Alkohol 0,64, Mineralbestandteile 0,402, Phosphorsäure 0,045, Stammwürze (E + 2 A) 8,23 g. Der frisch gepreßte Saft war nach zweitägigem Stehen im Eisschranke filtriert worden. Der Brombeersaft verändert sich rasch und bildet starken Bodensatz. Der obige unter Zusatz von etwas Salicylsäure im Eisschrank aufbewahrte Saft enthielt nach 4 Wochen: Extrakt 3,75, Asche 0,39, Phosphorsäure 0,04 %.

*Darstellung von Himbeersaft mit Hilfe von Hefe;* von W. Mühlenfeld[2]).

*Die Unterscheidung natürlicher von künstlichen Fruchtsäften;* von W. Lohmann[3]). Zur Vorprüfung, um festzustellen, ob ein natürlicher oder ein künstlicher Fruchtsaft oder ein Gemisch beider vorliegt, empfiehlt Verf. das Ausfällen der Pektinstoffe aus den Fruchtsäften des Handels. Weder die vom D. A.-B. vorgeschriebene Vergärung der Kirschen und Himbeeren, noch das übliche Versetzen aller Fruchtsäfte, die nicht bald verkocht werden, mit durchschnittlich 15 Vol.-% Weingeist, ist im stande, die gesamte Menge der Pektinkörper auszufällen, jede weitere Zumischung von Weingeist fällt Pektinstoffe aus. Dieses geht so gleichmäßig vor sich, daß man die Methode sogar recht gut zu quantitativen Vergleichen verwenden kann. Gleichwertige ungezuckerte Fruchtsäfte von annähernd gleichem Spritgehalt werden, im gleichen Verhältnis mit Weingeist versetzt, stets dieselben Mengen des bekannten voluminösen Niederschlages der Pektinstoffe zur Abscheidung bringen. Bei der Untersuchung des Zitronensaftes mischt man am besten 10 ccm Zitronensaft und 40 ccm Weingeist; das Volumen der abgeschiedenen Pektinstoffe muß dann bei einem reinen Saft, dem die üblichen 15 Vol.-% Weingeist zugesetzt wurden, nach 24stündigem Stehen mindestens 2,5 ccm betragen. Die Untersuchung wird in einem einfachen graduierten Zylinder mit Stöpsel vorgenommen. Für eine maßgebende Analyse sind natürlich noch das spezifische Gewicht, die Menge des Alkohols und des Trockenrückstandes zu bestimmen. Ferner ist der Zuckergehalt nach Fehling oder Allihn festzusetzen, um den zuckerfreien Extraktgehalt zu ermitteln, der 1,5—4 in 100 ccm betragen soll. Mittels $^{n}/_{10}$ Alkali bestimmt man den Säuregehalt, der bei Zitronensaft auf Zitronensäure (6—7 %), bei den anderen Säften auf Äpfelsäure zu berechnen ist. Der Aschengehalt soll 0,35—0,6 in 100 ccm betragen, die Alkalität der

1) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Breslau 1901/2. 2) Pharm. Ztg. 1902, 619. 3) Ber. d. dtsch. pharm. Ges. 1901, 486.

Asche 6 ccm $^{n}/_{1}$ Alkali. Auch die Bestimmung der Phosphorsäure kann zur Beurteilung herangezogen werden. Zur Untersuchung des Himbeer- und Kirsch-Rohsaftes mischt man 10 ccm Himbeerrohsaft mit 40 ccm Weingeist und erhält ein Sediment von durchschnittlich 5 ccm; 10 ccm Rohsaft und 90 ccm Weingeist geben etwa 5,5 ccm Sediment. Der im Handel befindliche, stark mit Weingeist versetzte Kirschrohsaft setzt durchschnittlich nur $^{1}/_{5}$ des verwendeten Saftes an Pektinstoffen ab. Hat man mit Zucker eingekochten Saft vor sich, so darf man über ein Verhältnis von 10 ccm Saft und 40 ccm Weingeist niemals gehen, da bei wesentlich größeren Weingeistzusätzen zugleich etwas Zucker ausfällt, und im Winter oft der gesamte Zucker auskristallisiert. Durch das Mischen mit Alkohol wird gleichzeitig auch ein etwaiger Stärkezuckergehalt durch die Fällung des darin enthaltenen Dextrins erkannt. Das gefällte Dextrin setzt sich nicht in voluminösen Flocken ab, sondern trübt die Flüssigkeit zunächst milchig und vereinigt sich bald zu einem am Boden haftenden dickflüssigen oder unbeweglichen Schleim, und ein Teil der natürlichen Farbstoffe und die etwa vorhandenen Pektinstoffe werden damit zugleich niedergerissen. Einen Zusatz von Kirschsaft zu Himbeersaft erkennt man durch den Nachweis von Blausäure mittels der Guajakprobe; ist der Kirschsaft aber aus entkernten Kirschen hergestellt, so soll man zu einer Farbenreaktion seine Zuflucht nehmen. Der fragliche Saft wird mit weißem Sirup bis zur Rosafärbung verdünnt und dann mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Ammoniak überschichtet. Himbeersaft selbst mit 1 % Kirschsaft soll eine grünliche Zone bilden; Verf. hat aber mit Mischungen aus Säften dieses Jahres nur eine Zone von schmutzig braunblauer Färbung erzielt. Über die weitere Untersuchung des Himbeersaftes vergl. die Arbeit von E. Spaeth[1]). Die im D. A.-B. angegebene Methode der Prüfung auf künstliche Färbung mit Amylalkohol ist heute nicht mehr brauchbar. Die im Handel befindlichen Brauselimonadensäfte, die aus Aroma-Essenz, Fruchtsäure, Farbstoff und Zuckersaft hergestellt sind, geben mit Weingeist natürlich keine Fällung von Pektinstoffen.

Zu diesen Vorschlägen empfiehlt J. Boes[2]), soweit der Himbeersaft des Handels in Frage kommt, auch das spezifische Gewicht, sowie den Grad der Drehung nach der Invertierung zu bestimmen, da beide Bestimmungen Anhaltspunkte über die Unverfälschtheit sowie den Grad der Verfälschung ergeben. Das spezifische Gewicht von zahlreichen untersuchten unverfälschten Handels-Himbeersäften schwankte von 1,2772—1,3751 bei 15° C.; mit Wasser verdünnte Säfte haben meist ein viel geringeres Gewicht. Die Polarisation nach der Inversion beträgt bei unverfälschten Säften in Verdünnung (1 : 10) — 2° bis — 5°; ist sie geringer oder deutet die Polarisation auf die Gegenwart stark rechtsdrehender Stoffe hin, so ist in erster Linie an die Anwesenheit

1) Dies. Ber. 1901, 548 u. f. 2) Apoth.-Ztg. 1902, 104.

von Dextrin in Form von Kapillärsirup zu denken, und ändert sich die Polarisation dann meist (in Verdünnung 1 : 10) auf — 0,77° bis + 5,5°. Was nun die vom D. A.-B. IV angegebene Methode der Prüfung auf künstliche Färbung durch Ausschütteln mittels Amylalkohols betrifft, so ist das Gelingen abhängig von der Natur des Farbstoffes, der bald nur in saurer, bald in neutraler oder alkalischer Lösung in den Alkohol übergeht. Besser würde sie durch die beim Rotwein übliche Methode ersetzt durch Fixieren des Farbstoffes auf gebeizter Faser und Feststellen seines Verhaltens gegen Reagenzien. Ein Wasserzusatz läßt sich durch Ermittelung der Trockensubstanz feststellen, die in zahlreichen Fällen 63,859—70,6 % beträgt.

*Künstlich gefärbter Himbeersaft.* Himbeersaft, der mit ultramarinfreiem Zucker gekocht ist, gibt mit der zehn- bis zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt eine hellrote Flüssigkeit. Setzt man dieser oder noch zweckmäßiger einer zweiten Probe 1—2 cg Brechweinstein zu, so geht diese Farbe in ein schönes Violett über. Diese Erscheinung tritt bei älterem oder mit ultramarinhaltigem Zucker eingekochtem Sirup nur schwach auf, während sie bei künstlich gefärbtem überhaupt nicht eintritt [1]).

*Über den Zitronensaft mit Schalenaroma;* von J. Boes [2]). Neben den zahlreichen Zitronensäften des Handels, die gegenwärtig vorkommen, findet sich auch neuerdings viel Zitronensaft mit Schalenaroma im Verkehr, bei dessen Gewinnung aus den Zitronenfrüchten von Citrus Limonum das Aroma der Schale mit genommen wird, während zum gewöhnlichen Zitronensaft von der Schale befreite Früchte genommen werden. Der geklärte Saft ist gelblich gefärbt, riecht schwach nach Zitronen und schmeckt stark, aber angenehm sauer. Für den Zitronensaft mit Schalenaroma aus Messina dürften folgende Zahlen einen Anhalt für die Beurteilung geben. Die verwendeten Früchte waren von November bis März geerntet. Spez. Gew. 1,032—1,040 bei 15° C. 100 ccm enthielten: Alkohol nicht vorhanden, Trockenrückstand 9,04—9,64 g, säurefreies Extrakt 1,30—2,00 g, flüchtige Säuren in Spuren, Weinsäure nicht vorhanden, Asche 0,292—0,503 g, Alkalität derselben = 7 ccm bis 7,1 ccm N-Alkali, Zitronensäure 6,26—8,28, Phosphorsäure als $P_2O_5$ 0,0175—0,02816, Salicylsäure die zur Konservierung notwendige Menge (0,025 %), Pektinstoffe in normaler Menge. Die Zersetzung sowie schlechte Ware gibt sich meist durch starke Bräunung, sowie fauligen Geruch und Geschmack zu erkennen.

*Über Pflaumenmus.* Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Pflaumenmus benutzt man nach Rud. Woy [3]) am besten den indirekten Weg. 10 g Mus werden mit heißem Wasser digeriert, durch einen bei 105° getrockneten und gewogenen Wattebausch dekantiert und die Digestion mehrfach wiederholt. Schließlich wird mit heißem Wasser ausgewaschen und der Rückstand bei 105°

1) Pharm. Post 1902, 525. 2) Apoth-Ztg. 1902, 482.
3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1902, 270.

getrocknet. Die Lösung füllt man auf 250 ccm auf, dampft 50 ccm in Weinplatinschalen ab, trocknet 2½ Stunden im Weintrockenschrank und wiegt. So wurden die in nachstehender Tabelle als „In Wasser Unlösliches, in Wasser Lösliches“ aufgeführten Zahlen erhalten und Wasser als Differenz zu 100 % eingesetzt. In 10 ccm der Lösung wurde ferner der Zucker bestimmt etc. In folgender Tabelle ist I. eine zu prüfende Probe, II. und III. sind Hausmacher-Pflaumenmuse.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| In Wasser Unlösliches | 4,80 % | 4,76 % | 3,87 % |
| In Wasser Lösliches (Extrakt) | 48,55 „ | 50,32 „ | 37,29 „ |
| Wasser als Differenz | 46,65 „ | 44,92 „ | 58,84 „ |
| Mineralbestandteile | 1,53 „ | 1,50 „ | 1,28 „ |
| Phosphorsäure | 0,19 „ | 0,23 „ | 0,15 „ |
| Freie Säure als Äpfelsäure | 1,49 „ | 1,59 „ | 1,94 „ |
| Reduzierende Stoffe (ber. als Invertzucker) | 32,23 „ | 34,53 „ | 25,08 „ |
| Polarisation der 10 %igen Lösung im 200 mm-Rohr bei 20° C. (S. V.) | — 0,33° | — 0,22° | — 0,22° |
| Alkalität der Asche in Kubikzentimeter N.-Lösung | 14,7 | 15,1 | 14,8. |

## Zucker und Honig.

*Zur Bestimmung der Alkalität von Rohzucker* ist nach Herberger [1]) das Phenolphthaleïn, auch nach der neuesten Vorschrift der Handelschemiker [2]) angewendet, durchaus unbrauchbar, da die Reaktion schon durch geringe Mengen zahlreicher, in Rohzuckern vorkommender Salze und organischer Stoffe verhindert wird, so daß tatsächlich alkalische Zucker sauer erscheinen.

Zur *Alkalitätsfrage des Zuckers* bemerkt Fr. Lauterbach [3]), daß gegen die Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator keine Gründe vorliegen, nur muß vor der Titration bis zur völligen Verjagung der Kohlensäure erhitzt werden.

Bei der *Klärung von Zuckerlösungen mit Bleiessig* fand A. Gröger [4]), daß mit steigender Basicität die Polarisation abnimmt. Wird jedoch ein Salz zugesetzt, welches mit Bleiessig einen Niederschlag liefert, so bewirkt das neutrale Bleiacetat eine Erhöhung der Polarisation. Die Fehler, welche durch die Anwendung von verschiedenen Mengen Bleiessig und durch verschiedene Zusammensetzung desselben begangen werden, sind immerhin so bedeutend, daß man sie nicht übersehen darf.

Als *Klärmittel bei der Analyse von zuckerhaltigen Flüssigkeiten* schlagen G. Patein und E. Dufau [5]) Mercurinitrat vor, welches nach Angabe angewandt weder invertiert, noch das Drehungsvermögen ändert. Die Lösung wird bereitet, indem man

1) Centralbl. f. Zuckerind. 1902, 532. 2) Vergl. dies. Ber. 1901, 554. 3) Deutsche Zucker-Ind. 1902, 778. 4) Österr.-ung. Zeitschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 1901, 424—31. 5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1902, 221.

220 g gelbes Quecksilberoxyd in gerade ausreichender Menge Salpetersäure löst, dann soviel Natronlauge zusetzt, daß ein gelber Niederschlag entsteht und auf 1 Liter auffüllt und filtriert. 10 ccm dieser Lösung werden 20 ccm der zu klärenden Flüssigkeit zugesetzt; dann wird mit Natronlauge neutralisiert auf 50 ccm aufgefüllt und filtriert. Das klare Filtrat, welches noch Mercurinitrat enthält, ist zur Polarisation geeignet. Für Titration mit Fehlingscher Lösung muß das Mercurinitrat entfernt werden, indem man nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure mit 0,08 g Natriumhypophosphat versetzt, einen Augenblick auf 60—70° erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Saccharose wird hierbei allerdings invertiert.

*Die Verwendung von Oxalsäure bei den Untersuchungen von zuckerhaltigen Flüssigkeiten*; von T. Wendeler [1]). Verf. empfiehlt, zur Klärung von Zuckerlösungen, die durch Bleiessig allein nicht blank zu bekommen sind, Oxalsäure bezw. deren Alkalisalz nachträglich zuzusetzen. Bleiessig muß stets im Überschuß vorhanden sein, da bei der Anwendung von Oxalsäure Inversion eintreten könnte und bei Verwendung von überschüssigem Alkalisalz auf Bleiessig freies Alkali entsteht, welches Saccharat bildet. Ein Einfluß auf die Polarisation konnte nicht nachgewiesen werden. Oxalsaures Kali und Natron läßt sich auch bei der qualitativen Prüfung auf Invertzucker zum Entbleien der mit Bleiessig geklärten Flüssigkeit anwenden. Das Ammoniumsalz ist dazu nicht brauchbar, da es mit der alkalischen Fehlingschen Lösung freies Ammoniak bilden würde.

*Über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers bei der Zuckerbestimmung*; von O. Reinke [2]). Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Kupfers das Kupferoxydul durch Auftropfen von 25 ccm konzentrierter Salpetersäure auf das Filter wieder zu lösen, das Filtrat in einer gewogenen Platinschale wieder aufzufangen und direkt in der Schale elektrolytisch abzuscheiden. Als titrimetrisches Verfahren empfiehlt Verf. die von Müller angegebene Methode, nach welcher man das Kupferoxydul in einen Kolben gibt, welcher 100 ccm saure Ferrisulfatlösung enthält und unter Einleiten von Kohlensäure auflöst. Durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung kann man die Menge des reduzierten Eisensulfats bestimmen und daraus die Menge des Kupfers berechnen. Diese Methode gibt so sichere Resultate, daß es geeignet erscheint, die gewichtsanalytischen Methoden zu verdrängen.

*Über Raffinosebestimmungen;* von Gust. Reinhardt [3]). Knochenkohle wirkt auf Invertzuckerlösungen absorbierend und vermindert somit die Linksdrehung. Verf. fand bei dieser Mischung von invertierter reiner Saccharose und Raffinose, daß die Links-

---

1) Deutsche Zuckerindistr. 1901, 1542—46. 2) Wochenschr. f. Brauerei 1901, 14; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 16.

3) Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Industr. 1902, 114; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 618.

drehung erhöht wurde und glaubt dies auf eine besonders starke Absorption von rechtsdrehender Melibiose, die bei der Inversion von Raffinose neben Lävulose gebildet wird, durch Knochenkohle zurückführen zu müssen. Blutkohle bewirkt eine noch größere Erhöhung der Linksdrehung und ist deshalb zu verwerfen. Wiederholte Untersuchungen von hellem Nachproduktzucker mit ungefähr 2,5 % Raffinose ergaben mit und ohne Kohleklärung dieselbe Linksdrehung; hier hatten sich die entgegengesetzten Wirkungen, die absorbierende und somit die Linksdrehung vermindernde auf invertierte Saccharose und die die Linksdrehung erhöhende auf invertierte Raffinose, aufgehoben. Zu ganz ähnlichen Resultaten kommt auch G. Wiske [1]) und gibt folgende Korrektion für die genaue Bestimmung der Raffinose und Saccharose in dunkel gefärbten Lösungen an. Bei Anwendung des halben Normalgewichtes und Klärung mit 3 g Kohle sind von der nach der Inversion gefundenen Linksdrehung abzuziehen bei einem Gehalt von etwa 3 % Raffinose 0,1°, bei 4 % 0,2°, bei 5 % 0,3° u. s. w., bei 14 % 1,2°.

*Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten und besonders in der Zuckerrübe und den Erzeugnissen der Zucker- und Spiritusfabrikation;* von E. Sellier [2]). Verf. kommt zu dem Schluß, daß keines der bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks in Rüben und den Erzeugnissen der Zucker- und Spiritusfabrikation auch nur für qualitative Untersuchungen ausreichend genaue Resultate gibt, da Asparagin und Glutamin leicht gespalten werden. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Zum Nachweis und Bestimmung von Mannose in den Produkten der Rohrzuckerfabrikation* empfiehlt H. Pellet [3]) folgendes Verfahren. Die verdünnte Zuckerlösung wird mit Essigsäure versetzt und nach einiger Zeit filtriert; sie soll 1 % Essigsäure enthalten. Erforderlichen Falles kann sie auch noch durch Zusatz von Alkohol und Filtrieren geklärt werden, wobei jedoch der Alkohol durch Abdampfen zu entfernen ist. Dann wird eine reichliche Menge Phenylhydrazin zugesetzt nnd 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Der dann entstandene Niederschlag wird auf einem gewogenen Doppelfilter gesammelt, mit einer kalt gesättigten Lösung von Mannose-Phenylhydrazon ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Aschegehalt wird in Abzug gebracht. Auch soll die Löslichkeit des Mannose-Phenylhydrazons, welche Verf. für zuckerhaltige Lösungen bestimmen will, mit in Rechnung gezogen werden.

*Ueber die Herstellung und das Klarbleiben von Invertzucker-Sirupen;* von P. Wendeler [4]).

Um die Genauigkeit des Kjeldahlschen Verfahrens zur *Analyse von Zuckergemischen* zu zeigen, beschreibt Arch. Grégoire [5]) eingehend die Ergebnisse und den Gang der Analyse eines Sirups, der Invertzucker, Maltose und Dextrin enthielt.

*Die Grädigkeit und der Säuregehalt der Stärkesirupe;* von O. Saare [6]).

*Über die Zusammensetzung und Untersuchung von Stärkesirupen;* von M. Hönig [7]).

---

1) Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Industr. 1902, 945; und 1903, 754.
2) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1902/3, 649. 3) Ebenda 1900/1, 758. 4) Deutsche Zucker-Ind. 1902, 1390. 5) Bull. Assoc. Belge Chim. 1902, 26—32. 6) Zeitschr. Spiritusind. 1902, 479.
7) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 641.

*Denkschrift über den Verkehr mit Honig;* ausgearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamte 1902.

*Über den Einfluß der Fütterung mit Rohrzucker und Stärkesirup auf die Beschaffenheit des Honigs;* von E. v. Raumer [1]).

*Eine Reihe Honiganalysen* veröffentlichte R. Frühling [2]).

*Mel und Mel depuratum;* von H. Ley [3]). Verf. hat sämtliche Prüfungsvorschriften des Arzneibuches einer eingehenden Betrachtung unterzogen und kommt zu dem Schluß, daß dieselben dem Apotheker durchaus nicht die Sicherheit geben, welche ihm durch die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches gegeben werden soll. Verf. rät, beim Einkauf des Honigs einstweilen nach Geruch und Geschmack zu wählen, ohne sich wenigstens in Bezug auf die Farbe, das spez. Gewicht und die Alkoholfällung streng an die Vorschriften des D. A.-B. IV zu halten. Sodann gibt Verf. eine Reaktion an, durch welche Haidehonig (nur dieser) von einem Kunsthonig zu unterscheiden ist. Man stelle mit dem Honig die Silbernitrat-Reaktion des D. A.-B. an und erhitze das Reaktionsgemisch über freier Flamme eine bis zwei Minuten lang. Bei Naturhonig zeigt sich alsdann eine tief rote, bei Kunsthonig dagegen eine tief schwarze Färbung.

*Zur Prüfung des Honigs* hat F. Marpmann [4]) einen Apparat und ein Verfahren in Vorschlag gebracht. Dasselbe beruht im wesentlichen auf der Feststellung des spez. Gewichtes, der Reaktion, sowie der Menge der vorhandenen Albumine und Peptone. Der Apparat kann von F. Hugershoff in Leipzig zum Preise von 7,50 Mk. bezogen werden.

*Zur Prüfung von Honig* schlägt Walter Braeutigam [5]) folgende Reaktionen vor. 1. Man löst 3 g Honig in 3 g Wasser, filtriert und vermischt das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Kochsalzlösung, säuert mit Essigsäure an und erhitzt bis zum Kochen. Hierbei muß eine deutliche Abscheidung von Eiweiß eintreten. 2. Das von Chlornatrium möglichst befreite Honigeiweiß gibt, mit Essigsäure im Überschuß vermischt und erwärmt, nach dem Erkalten eine trübe Lösung, die auf Zusatz von einigen Tropfen Chloroform sich vollständig aufhellt (Wachs). Zu diesem Versuche genügen 25 g Honig und etwa 4 g Essigsäure zum Lösen des Honigalbumens. 3. Das Filtrat, welches man nach der Eiweißabscheidung erhält, wird mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt. Es tritt besonders beim Erwärmen auf 50° ein flockiger Niederschlag auf (Pepton!). (Eieralbumen keine, Bluteiweiß nur geringe Abscheidung.) 4. 10 g dieses Filtrates vermischt man mit einigen Tropfen Karbolsäure und erhitzt. Es entsteht keine Fällung (frei von Bluteiweiß). 5. Verdünnte Natronlauge im Überschuß, demselben Filtrate zugesetzt, soll selbst beim Erwärmen auf 50° keine Abscheidung geben. (Frei von Blut- und Eiereiweiß).

---

1) Zeitschr. analyt. Chem. 1902, 338.
2) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1901, 385.
3) Pharm. Ztg. 1902, 227. 4) Ebenda 748. 5) Ebenda 109.

*Zur Beurteilung des Honigs mittels der in ihm nachweisbaren Fermente.* J. Langer [1]) stellt das Vorhandensein eines invertierenden und diastatischen Fermentes als Charakteristikum des echten Honigs hin. Das Ferment stammt aus den Speicheldrüsen der Bienen und läßt sich durch Alkohol ausfällen. Die Aktivität der echten Honige ist nahezu gleich, durch Kochen wird das aktive Ferment zerstört. Ein Teil der Fermente dürfte pflanzlichen Ursprungs sein. Langer erhielt durch Immunisierung eines Kaninchens mit den Eiweißkörpern des Buchweizenhonigs innerhalb fünf Wochen ein Serum, das mit Buchweizenhonig dicke Niederschläge ergab.

*Etwas über Honiguntersuchung und Honigverfälschung;* von R. Racine [2]). Verf. empfiehlt zur Untersuchung von Honigen die Bestimmung des organischen Nichtzuckers (Extraktrest nach Abzug des Zuckers und der Mineralstoffe) als gutes Kriterium für die Echtheit und zwar betrug die Menge derselben bei unzweifelhaft echten Honigen 3,92—16,22 %, also höher als die „Vereinbarungen“ annehmen. Im übrigen sei auf das Original verwiesen.

*Für den Nachweis von Stärkezucker im Honig* empfiehlt H. Leffmann [3]) die Prüfung auf Dextrin mit Methylalkohol und gibt zwei Verfahren für dieselbe an. Nach dem ersten Verfahren werden 8 g Honig mit 8 ccm Wasser verdünnt, dann 100 ccm Methylalkohol zugesetzt; wobei bei Gegenwart von Stärkesirup ein zäher an der Wandung des Gefäßes haftender Niederschlag entsteht. Reiner Honig gibt nur leichte Flocken, welche nicht am Glase haften. Nach dem zweiten Verfahren werden 5 ccm Moniglösung (20 g in 100 ccm Wasser) mit 3 ccm einer 2 %igen Lösung von Baryumhydroxyd und 17 ccm Methylalkohol und möglichst vollkommenem Luftabschluß gemischt. Reiner Honig gibt nur geringe Fällung, während bei Gegenwart von Stärkezucker eine beträchtliche Menge Niederschlag entsteht. Außerdem empfiehlt Verf. als nützliches Mittel zur Erkennung von Stärkesirup die Vergleichung der Eigenschaften einer Honiglösung vor und nach der Vergärung und gibt die Resultate diesbezüglicher Versuche an.

*Zur Herstellung des Kunsthonigs im Großen* gibt G. Marpmann [4]) folgendes Verfahren bekannt. 30 Liter Rübenzucker werden in 8 Liter Wasser von 50° gelöst, 1 kg Ameisensäure hinzugesetzt und das Ganze solange bei 60° digeriert, bis der Rohrzucker invertiert ist, wobei das verdunstete Wasser ersetzt wird. Nach vollendeter Inversion werden 8 Liter Valparisohonig hinzugefügt und das Gewicht des Gemisches auf 50 Liter gebracht. Das auf diese Weise hergestellte Gemisch wird fest und unterscheidet sich weder chemisch noch geschmacklich von echtem Bienenhonig. Zusatz von Blütenstaub und Bienenfragmenten er-

1) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 488. 2) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 281; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1012.
3) Analyst 1902, 355; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr - u. Genußm. 1903, 1011. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 590.

höhen die Täuschung noch derart, daß weder Chemiker noch Imker die Fälschung zu erkennen imstande sind.

### Kakao und Schokolade.

*Analysen über einige Kakaoproben* teilte E. G. Clayton[1]) mit.

*Zur Bestimmung des Fettgehaltes im Kakaopulver* bedient sich v. Ledden-Hulsebosch[2]) in Anlehnung an eine seiner Zeit von Weibull angegebene Vorbereitungsmethode des folgenden Verfahrens: 2 g Kakaopulver werden in einem 400 ccm-Becherglas mit 200 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure 15 Minuten lang gekocht und das Gemenge kochend heiß auf ein nasses Filter gebracht. Man wäscht dann vorsichtig mit Wasser nach, nimmt das Filter aus dem Trichter und trocknet bei 100°. Darauf wird in bekannter Weise mit Sand fein zerrieben, alles in eine Papierhülse gebracht und im Soxhletapparat mit Äther extrahiert.

In einem kleinen Werkchen: *Über einige Bestandteile des Kakaos und ihre Bestimmung* bespricht J. Decker[3]) zunächst die Zusammensetzung der Kakaoschalen und die zur Darstellung des Theobromins aus den Samenschalen bisher angewendeten Methoden, sowie die Bestimmungen der Löslichkeit des Theobromins in den üblichen Lösungsmitteln, woraus sich ergibt, daß Wasser, Weingeist und Amylalkohol die geeignetsten Lösungsmittel für Theobromin sind. Bemerkt sei noch, daß Theobromin sich in einer etwas geringeren Menge kochenden Wassers als kochenden Weingeistes auflöst. Verf. empfiehlt daher an Stelle der Methoden von Schmidt-Pressler und Dragendorf folgendes einfache Verfahren, welches bei bester Ausbeute auch reines, aschefreies Theobromin liefert. 50 g Schalen werden mit 25 g Magnesiumoxyd und 500 ccm Wasser eine Stunde lang im Sieden erhalten, die Flüssigkeit wird heiß filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit 95 %igem Weingeist ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und die aus demselben erhaltene Kristallmasse, die bereits weiß und aschefrei ist, mit Chloroform extrahiert, wodurch ein vollkommen weißes aschefreies Theobromin erhalten wird. Zur Bestimmung der Xanthinbasen im Kakao empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 10 g Kakaopulver werden in einem Kolben mit 250 g Wasser und 5 g Magnesiumoxyd eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand abgesaugt, nochmals mit 150 ccm Wasser 1/4 Stunde gekocht und filtriert. Die Lösungen werden mit Seesand zur Trockne gebracht und möglichst fein zerrieben, worauf 3mal mit 100 ccm Chloroform extrahiert wird. Die Chloroformauszüge werden noch heiß filtriert und das Chloroform alsdann abdestilliert. Die restierenden Basen werden nach halbstündigem Trocknen wasserfrei gewogen. Die Trennung des Kaffeïns vom Theobromin kann man dann entweder nach

1) Chem. News 1902, 51. 2) Pharm. Weekbl. 1902, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1902, 277. 3) Amsterdam, Verlag von D. J. H. de Bussy. 1902; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 842.

Kunze mit ammoniakalischer Silberlösung oder nach Weigmann durch Extraktion mit Benzol bewirken. Zum chemischen Nachweis der Kakaoschalen im Kakaopulver empfiehlt Verf. die Bestimmung des Pentosangehaltes, da der Pentosangehalt der Kerne ein weit geringerer (2,1 % bis 2,5 %) ist als derjenige der Schalen (8,2 % bis 9,6 %), eine Methode, die früher von W. P. Skertchly[1]) bereits empfohlen wurde. Weiterhin untersuchte Verf. noch die Blätter von Theobroma Cacao und Sterculia Cola auf darin enthaltene Xanthinbasen.

*Zur Theobrominbestimmung im Kakao;* von P. Welmans[2]). Verf. prüfte das Deckersche Verfahren zur Bestimmung des Theobromins in Kakaosamen und -Schalen nach und schlägt folgende abgeänderte Methode vor. „5 g des nicht entfetteten Kakaopulvers oder 10 g Schokolade werden mit 5 g Magnesia usta und 300 ccm Wasser in einem 600 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben während einer Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann läßt man den Kolben in einem auf Siedetemperatur gehaltenen Wasserbade stehen, bis sich die suspendierten Stoffe gesenkt haben, und gießt die überstehende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit auf ein Asbestfilter, das wie folgt hergestellt ist. In einen Trichter setzt man einen perforierten Platinkonus, gibt etwas Glaswolle und etwa 1 g kurzfaserigen Asbest hinein und drückt schwach an. Auf den Kolbenrückstand gibt man 2×200 ccm siedendes destilliertes Wasser und wäscht so durch Dekantieren aus; schließlich wird auch der ausgekochte Rückstand in den Trichter gebracht und mittels einer Saugvorrichtung die Flüssigkeit abgesogen, wobei man die Masse nach und nach mit einem Hornspatel zusammendrückt. Alsdann wird der Trichterinhalt wieder in den Kochkolben zurückgegeben, noch 2 g Magnesia usta zugefügt und wieder mit 300 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Filtration mit abwechselnder Dekantation erfolgt wie vorher. Die gesammelten Flüssigkeiten werden über Seesand zu Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand in einem heißen Mörser möglichst fein gerieben, in einem Erlenmeyer-Kölbchen 3—4mal eine halbe Stunde mit 100 ccm Chloroform ausgekocht und abfiltriert. Das Chloroform wird jedesmal abdestilliert und wieder von neuem verwendet.“ Bei einem Versuche erhielt Verf. so aus 5 g aufgeschlossenem Puderkakao mit 32 % Fettgehalt beim ersten Auskochen 0,07 g Rückstand, beim zweiten Auskochen 0,04 g, beim dritten Auskochen 0,015 g, beim vierten Auskochen 0,005 g und beim fünften Auskochen 0,001 g, zusammen 0,131 g Rückstand. Das Chloroform wurde jedesmal aus dem Wasserbade abdestilliert und dann ein langsamer Luftstrom bis zum Verschwinden des Chloroformgeruchs eingeleitet. Der Gesamtrückstand wurde in 10%igem Ammoniak (spez. Gew. 0,96) gelöst, in eine gewogene Platinschale gespült, zur Trockne verdampft und noch eine halbe Stunde bei 100° C. weiter getrocknet. Der Rückstand betrug alsdann 0,122 g, der Glührück-

1) Dies. Bericht 1900, 510. 2) Pharm. Ztg. 1902, 858.

stand (Asche) 0,014 g, wasser- und aschefreies Basengemisch demnach 0,108 g = 2,16 %. Bei einem Kontrollversuch wurde 1,18 % gefunden, während die Ausbeute bei strikter Durchführung der Methode nach den ursprünglichen Angaben Deckers nur 1,52 % betrug. Mit vorstehender Abänderung gibt die Deckersche Methode gute Resultate.

*Den Nachweis von Sandelholz in Kakao* führen Riechelmann und Leuscher[1]) sowohl mikroskopisch wie chemisch. Zu letzterem Zwecke schüttelt man etwa 2 g Kakao mit 10 ccm absolutem Alkohol. Der Auszug ist bei reinem Kakao fast farblos, verdünnte Natronlauge gibt eine weiße Fällung, alkoholisches und wässeriges Eisenchlorid geben keine Reaktion. War unextrahiertes Sandelholz vorhanden, so färbt verdünnte Natronlauge intensiv violett, verdünnte alkoholische Eisenchloridlösung tief violett. Ist extrahiertes Holz zugegen, so sind die Färbungen schwächer. Man bringt zweckmäßig an die Wandung des Reagierglases kurz über den Spiegel des Auszuges vorsichtig einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung unter Schräghaltung des Glases. Durch Neigen ohne jede sonstige Bewegung bringt man beide Flüssigkeiten in Berührung. Auf weißer Unterlage erkennt man deutlich das Auftreten violetter Schlieren. Bei einer Mischung von Kakao mit Sandelholz und sonstigen Farbstoffen ist der alkoholische Auszug nach dem Abfiltrieren oder Absitzen des Pulvers nicht farblos.

*Über Kakaoschalen;* von P. Welmanns[2]).

*Kakao von Cabinda (Portugiesisch Kongo)*; von Ad. F. Moller[3]). Das mittlere Gewicht der lufttrocknen Früchte betrug nach A. Carvalho da Fonseca 184 g, sie enthielten im Durchschnitte 48 Samen im Gesamtgewicht von 48,05 g. Die Untersuchung der Samen ergab folgendes: Feuchtigkeit 8,4 %, Eiweiß 11,37 %, Fett 36,80 %, Zucker 0,58 %, Stärke 23,09 %, Roh-Cellulose 4,24 %, Theobromin 1,09 %, Koffeïn 0,47 %, Asche 2,00 %, unbestimmbare Stoffe 11,96 %. Der Fettgehalt ist also ebenso groß wie bei Trinidad-Surinam und Guayaquil-Kakao, während Para etwas weniger aufweist. Asche besitzen die meisten Sorten beträchtlich mehr, zwischen 2,92 und 3,03 %, während der Cabinda-Kakao wiederum weit mehr Theobromin enthält als die anderen Kakaosorten.

Das Verfahren von A. Goske[4]) zur *Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao* für steueramtliche Zwecke beruht auf der Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes des Haferkakaos und des präparierten Hafermehles. Zur Untersuchung werden 13 cm lange Röhren von 15 ccm Inhalt mit Glasstopfen gebraucht, die in $^1/_{10}$ ccm, oben mit 1 anfangend, geteilt sind. In diese werden 3 g Haferkakao und bis zur Marke 1 ein Gemisch von Chloroform und Äthylenbromid im Verhältnis von 8 : 1 gegeben. Das Gemisch muß nach dem Durchschütteln genau auf 1 einstehen. Zur gleichen Zeit wird eine zweite Probe aus 3 g Haferkakao vorbereitet, der genau 50 % Hafermehl enthält. Beide Proben gibt

---

1) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 203. 2) Ebenda 1901, 491; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1165. 3) Tropenpfl. 1902, 641. 4) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 22.

man sofort nach dem Mischen in eine Zentrifuge mit beweglichen Haltern und schleudert kräftig 1/2 Minute lang. Alsdann rückt man die Zentrifuge aus, läßt ablaufen und liest ab. Es haben sich nach dieser Behandlung zwei Schichten gebildet, eine obere feste, die aus Hafermehl besteht und eine untere aus der Kakaosuspension. Die Trennung beider ist gut zu unterscheiden. Nach einiger Übung kann man den Gehalt bis auf 1 % genau ablesen. Zweckmäßig liest man mehrmals ab und nimmt das Mittel. Eine einfache Umrechnung von dem 50 %-Röhrchen ergibt die Prozente Hafermehl in der untersuchten Probe. Um das Ablesen zu erleichtern, hat Goske um das Röhrchen einen verschiebbaren Glasring mit eingeätzter Linie anbringen lassen, die auf die Trennungslinie des Mehles und des Kakaos eingestellt wird.

Zu obigem Verfahren bemerkt R. Peters [1]), der bereits früher [2]) Versuche angestellt hat, eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Hafermehlgehaltes in Haferkakao zu finden, daß dasselbe nicht das leistet, was von ihm erwartet wurde und fand namentlich folgende Mängel: Die Ablesung ist eine äußerst schwierige und ungenaue. Ein Zentrifugieren von 1/2 Minute genügte niemals. Die oben abgeschiedene feste Masse, die angeblich aus Hafermehl bestehen soll, war stets je nach der Größe des Kakaogehaltes mehr oder weniger mit Kakao verunreinigt.

*Schokoladenmehle.* Mehrere dieser Gemische, unter denen man doch ein Gemisch von Kakao und Zucker zur Schokoladensuppebereitung verstehen sollte, bestanden aus 50—60 % Zucker und 30—40 % Mehl mit nur 9—18 % Kakao, denen überdies, weil sie von Natur selbstredend ganz hellfarbig ausgesehen haben würden, durch Zusatz eines braunen Teerfarbstoffes und gemahlenen roten Sandelholzes das braune Aussehen echter Schokolade verliehen worden war. Der wirkliche Wert dieser zu 1,20 Mark verkauften Produkte betrug nicht mehr wie 80 Pfennige [3]).

*Untersuchung über die Bestimmung des Zuckers in Schokoladen;* von A. Steinmann [4]).

*Cacaolol, ein neues Verfälschungsmittel für Schokolade,* wird nach Posetto [5]) verwendet, um einen Mehl- oder zu hohen Zuckerzusatz zur Schokolade zu verdecken. Cacaolol ist ein brauner Farbstoff, welcher in den Fettlösungsmitteln löslich ist und die Fette rotbraun färbt. Nach der Verseifung des Fettes löst sich der Farbstoff im Äther, während die Seife farblos ungelöst zurückbleibt. Die alkalische Lösung des Farbstoffes färbt Wolle braun: auf Zusatz von Säuren verschwindet aber die Braunfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine Blaufärbung, die in Violett und auf Zusatz von Wasser in Rot übergeht.

---

1) Pharm. Centralh. 1902, 325. 2) Dies. Bericht 1901, 525.
3) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Dresden 1900. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 581; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 845. 5) Giornale di farm. di Torino

## Kaffee und Tee.

*Einige Bemerkungen zu den Kapiteln „Kaffee“ und „Kaffee-Ersatzstoffe“ in den „Vereinbarungen“;* von T. F. Hanausek [1]).

*Kaffee und Kaffee-Ersatzstoffe.* Zu den Ausführungen Hanauseks bemerkt R. Reiss [2]), daß er die Aufführung von Spargelsamen als Kaffeesurrogat vermisse. Jedenfalls werden Spargelsamen zu diesem Zwecke in ungeheueren Mengen durch Rösten verarbeitet, und kommt dieses Produkt seltener in dieser Form, als vielmehr als Gemenge mit gemahlenem Kaffee manchmal unter Zichorienzusatz als Kaffeeersatzmittel in den Handel. Immerhin dürfte die mikroskopische Untersuchung auch hierauf auszudehnen sein, zumal die Spargelsamen, wie die aufgeführten Dattelkern- und Steinnußgewebe ebenfalls verdickte Zellwände aufweisen, gleich diesen, wie von Reiss zuerst nachgewiesen wurde, bei der Hydrolyse Mannose liefern.

*Ueber einige Bestandteile der Kaffeesamen* hat L. Graf [3]) gearbeitet. Zu seinen Untersuchungen standen ihm ganz frische, selbst gewonnene Kaffeesamen zur Verfügung. Er stellte fest, daß die Kaffeesamen keine Glykose und auch sonst keinen reduzierenden Zucker in freiem Zustande enthalten. Dagegen ist in den Samen ein freies Saccharid, und zwar Rohrzucker enthalten. Aus dem durch Zerlegung der Bleiverbindung gewonnenen Gerbstoff der Kaffeesamen gelang es nicht, einen zuckerartigen Körper abzuscheiden. Es entstanden wohl immer Substanzen, die Fehlingsche Lösung reduzieren, die aber durch Bleiessig fällbar sind. Auch mittels Phenylhydrazin war aus der Kaffeegerbsäure kein Osazon zu erhalten. Verf. kann aus seinen Beobachtungen nur den Schluß ziehen, daß die fragliche Gerbsäure überhaupt keinen Zucker enthält und mithin, entgegen den Ansichten anderer Forscher kein Glykosid ist.

*Über die quantitative Bestimmung des Koffeïns;* von J. Katz [4]). Von den bisher bekannten Koffeïnbestimmungsmethoden wurden diejenigen von Keller, Dieterich und Beitter bei rohem Kaffee, Guaranapaste und Kolanüssen bis zu einem gewissen Grade als brauchbar gefunden, während dieselben bei gebranntem Kaffee, gebrannten Kolanüssen und Paraguaytee nicht anwendbar sind. Da diese Methoden aber noch einige Übelstände aufweisen, wurde die brauchbarste der drei Methoden, die Beittersche, in folgender Weise abgeändert: 10,0 g der Droge werden mit 200,0 g Chloroform und 5,0 g Ammoniak $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Nach dem Absetzen der Flüssigkeit wird die Chloroformlösung durch ein Sandersches Zigarettenfilter filtriert, wobei mit Leichtigkeit 150,0 g eines völlig blanken und wasserfreien Filtrates erhalten werden. Das Filtrat wird durch Destillation vom Chloroform völlig befreit, der Rückstand in 5 ccm Äther gelöst (event. durch kurzes Erwärmen am Rückflußkühler), 20 ccm 0,5 %ige Salzsäure zugefügt, der Äther weggekocht und die wässerige Flüssigkeit nach dem Erkalten filtriert. Kölbchen und Filter werden noch einige Male mit kleinen Mengen 0,5 %iger Salzsäure nachgewaschen und das sauere wässe-

1) Apoth.-Ztg. 1902, 657. 2) Ebenda 690. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1077. 4) Vortrag geh. auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad; d. Apoth.-Ztg. 1902, 673.

rige Filtrat entweder im Perforator 2 Stunden lang mit Chloroform erschöpft oder aber einmal im Scheidetrichter mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen werden nötigenfalls filtriert und dann abdestilliert. Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate werden für rohe Kaffeebohnen, schwarzen Tee, Guaranapaste und Kolanüsse mitgeteilt. Bei dem Paraguaytee versagt aber auch diese Methode insofern, als das Koffeïn nicht genügend rein erhalten werden kann, während die übrigen Methoden beim Paraguaytee ganz unbrauchbar sind. Es wurde daher für Paraguaytee folgende besondere Methode ausgearbeitet: die Droge wird, wie oben beschrieben, mit Chloroform und Ammoniak behandelt, der Rückstand der Chloroformlösung in Äther gelöst, der Äther nach Zugabe von 20 ccm Wasser weggekocht und die wässerige Flüssigkeit mit 2 ccm einer Aufschüttelung von Bleihydroxyd in Wasser (1 : 20) 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf gibt man einige Decigramme gebrannte Magnesia zu und filtriert nach dem Erkalten. Das völlig klare und ganz schwach gefärbte Filtrat wird darauf im Perforator mit Chloroform erschöpft. Das reinste Koffeïn erhält man, wenn man die nach Beitters Methode erhaltene rohe wässerige Koffeïnlösung mit Ammoniak versetzt, mit Chloroform erschöpft und das erhaltene Koffeïn nach dem Trocknen nochmals in 0,5 %iger Salzsäure löst und zum zweiten Male mit Chloroform extrahiert. Es werden Beleganalysen für die Exaktheit der besprochenen Methoden, sowie dabei erhaltenes Koffeïn vorgelegt.

*Elektrisch gerösteter Kaffee* zeigt nach J. Boes[1]) ein angenehmeres Aroma als der sogen. mit Gasen geröstete Kaffee. Zersetzungsprodukte des Koffeïns waren nicht nachzuweisen, ebenso wenig eine die normalen Grenzen übersteigende Abnahme des Koffeïngehaltes.

*Eine Methode zur Beurteilung von Röstkaffee* begründete Lebbin[2]) mit der Beobachtung, daß das Kaffeedestillat aus Jodsäure Jod abscheidet, und zwar in um so größerer Menge, je frischer das Destillat ist, bezw. Destillate aus frisch gebrannten Bohnen mehr als solche aus alten Bohnen, und daß ein Zusammenhang zwischen dem Kaffeearoma und der Stärke des Auftretens dieser Reaktion, die wahrscheinlich abhängig ist von der Menge des Furfurols im Destillate, da Kaffee solange Jodsäurereaktion gibt, als noch Furfurol vorhanden ist. Verf. schreibt folgendes Verfahren vor: 100 g frischgemahlenen Kaffee werden in einem Literkolben mit 400 ccm Wasser übergossen und aus einem Ölbade unter guter Kühlung 300 ccm Destillat in der Weise gewonnen, daß die Destillation in 1—1½ Stunden beendigt ist. Von dem gut durchgeschüttelten Destillat wird die eine Hälfte über Bernsteinsäure rektifiziert. Von diesem Pyridinfreien Rektifikat werden 50 ccm mit 50 ccm 7 %iger Jodsäurelösung gemischt, nach 10 Minuten das ausgeschiedene Jod durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform in einen anderen Behälter übergeführt und mit $^1/_{100}$ n

1) Pharm. Ztg. 1902, 210. 2) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1902, 455.

Natriumthiosulfatlösung titriert. Der erhaltene Wert mit 6 multipliziert gibt den Gesamtwert des Destillates von 100 g Kaffee an und heißt die Aromazahl des Kaffees (Anzahl der für 100 g Kaffee verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n Natriumthiosulfat). Für frisch gebrannte Kaffees liegt diese Zahl zwischen 75—90, für gute Sorten im Mittel bei 99. Mit dem Alter der gebrannten Kaffees nimmt diese Zahl erheblich ab.

*Ueber die Kaffeegerbsäure;* von C. Rundqvist[1]). Verf. gewann Kaffeegerbsäure aus den Bohnen verschiedener Kaffeesorten in fast annähernd gleicher Ausbeute auf folgende Weise: Der zur Entfernung von Fett und Koffeïn in der Wärme mit Chloroform behandelte fein gepulverte Kaffee wird mit möglichst kleinen Mengen warmen absoluten Methylalkohols ausgezogen und die Auszüge eingeengt und noch heiß in Äther filtriert. Die Calcium- und Magnesiumsalze der Kaffeegerbsäure fielen dabei als Pulver aus und wurde mit Bleiacetat ein zitronengelbes Bleisalz gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrierten eingeengten Flüssigkeit erhielt Verf. so eine gelbliche, durchsichtige biegsame Masse, aus der er die Acetylverbindung darstellte, die er durch mehrfaches Auflösen in Alkohol und Eingießen der Lösung in Kochsalzlösung pulverförmig erhielt und die bei 94° schmolz. Dieselbe war in Wasser und Äther unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform und heißem Alkohol. Die Analyse führte zu der Formel $C_{24}H_{22}O_{12}(CH_3CO)_6$. Beim Erwärmen mit Säure wurde Zucker nicht gebildet. Die Kaffeegerbsäure gehört daher nicht zu den Glykosidsäuren.

*Eine neue Kaffeeart aus Deutsch-Ostafrika (Coffea Schumanniana Busse);* von Walter Busse[2]). Am unteren Boruma hat Busse eine neue Coffea-Art gefunden, die er Coffea Schumanniana nennt. Es ist ein Baumstrauch von krummem Wuchse, mit gebogenen, hängenden Ästen und schlanken, rutenförmigen Zweigen. Seine Rinde ist braun und glatt. Die Blätter sind eiförmig bis länglich-eiförmig, zugespitzt, dünn, papierartig, beiderseits kahl, oberseits schwach glänzend, unterseits matt und von hellerer Farbe. Der Blattrand ist leicht gewellt. Der Blattstiel ist 3—5 mm lang, die Spreite 6—13,5, meist 10 cm lang und 2,5—6, meist 4—5 cm breit. Vom Mittelnerven gehen beiderseits 4—5 unregelmäßig alternierende, auf der Blattunterseite hervortretende Seitennerven erster Ordnung ab. Die Nebenblätter sind 1,5—2 mm lang, mit breiter Basis und scharf zugespitzt. Die ovalen Früchte stehen einzeln oder zu zwei in den Blattachsen; sie haben einen 4 mm langen Stiel, sind 10—11 mm lang und 5—6 mm breit. Die kleinen fast halbkugeligen oder schwach länglichen Samen sind 5—7 mm lang, 5—6 mm breit und 3—3,5 mm dick. Häufig ist nur ein Same entwickelt. Von Coffea arabica ist die Art außer durch ihren Habitus dadurch unterschieden, daß der arabische Kaffee dickere Blätter mit zahlreicheren Seitennerven erster Ordnung besitzt, daß er reichblütiger ist, größere Früchte und länglichere Samen als Coffea Schumanniana hat.

*Mitteilungen über Proben von Kaffee mit fremder Stärke und von künstlichem Kaffee;* von C. H. Cribb[3]). Die verfälschten, gerösteten Bohnen, die entweder mit echten Bohnen vermengt als „gemischter Kaffee“ oder mit Cichorie als „Kaffee mit Cichorie“ von Amerika aus nach England eingeführt werden, bestehen hauptsächlich aus Stärke, wahrscheinlich Leguminosenstärke, deren nähere Bestimmung durch die beim Rösten erlittenen Veränderungen unsicher ist. Die künstlichen Bohnen sind durch ihr höheres spez.

1) Pharm. Post 1901, 425. 2) Tropenpfl. 1902, 143.
3) Analyst 1902, 114.

Gewicht (Untersinken in Wasser) und durch das Fehlen des Pergamenthäutchens charakterisiert.

*Kaffeesurrogate*; von M. Mansfeld [1]). Eine Kaffeekonserve bestand aus gebranntem und gemahlenem Kaffee, wenig Cichorie und 40 % Zucker, das Ganze in Würfelform gepreßt. Ein Kaffeesurrogat bestand aus Cerealien und Rüben; der Aschengehalt betrug 7,68 %, davon waren 3,38 % Sand. Das Surrogat Kanon bestand aus gebranntem Roggen, Kaffee und wenig Cichorie. Über die Wasseraufnahme von Feigenkaffee wurde Folgendes festgestellt: Frisch gebrannter Feigenkaffee besaß einen Wassergehalt von 2,97 %, nach einmonatlichem Liegen im Keller verpackt 4,94 %. Das Packet, welches einen Monat in der feuchten Laboratoriumsluft aufbewahrt war, enthielt 17,47 %. Der höchste zulässige Wassergehalt dürfte daher 18 % betragen. Kathreiners Malzkaffee enthielt 1,71 % Wasser, 37,67 % Extrakt und 5,88 % Maltose.

*Über das Kaffeeöl und die physiologische Wirkung des darin enthaltenen Furfuralkohols*; von E. Erdmann [2]). Verf. hat das flüchtige Öl, welches bei Behandlung gerösteter Kaffeebohnen mit Wasserdampf in das Destillat übergeht und aus demselben durch Extraktion mit Äther gewonnen werden kann, untersucht und folgendes festgestellt: 1. Das mit gespanntem Wasserdampf flüchtige Öl der gebrannten Kaffeebohnen läßt sich in einer Ausbeute von 0,0557 % erhalten als eine intensiv nach Kaffee riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,0844 und dem Siedepunkte 68° bis etwa 130° bei 9,5 mm Druck. Es enthält Valeriansäure (wahrscheinlich Methyläthylessigsäure), Furfuralkohol, eine stickstoffhaltige Substanz, die der wesentliche Träger des Kaffeearomas ist, und Phenole. Der Gehalt des von Säure befreiten Kaffeeöles an Furfuralkohol beträgt mindestens 50 % 2. Der reine Furfuralkohol ist wasserhell, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. In wässeriger Lösung ist er nur beschränkte Zeit haltbar. Eine empfindliche qualitative Reaktion auf Furfuralkohol ist die blaugrüne Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes. Aromatische und aliphatische Aldehyde liefern ebenfalls mit Furfuralkohol bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure intensive grüne Färbungen. Zum sicheren Nachweise von Furfuralkohol ist ferner die Darstellung des Diphenylkarbaminsäurefurylesters sehr geeignet, der gut kristallisiert und bei 97,5° schmilzt. Er wird erhalten durch Zusammenschmelzen des Furfuralkohols mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin. 3. Die pharmakologische Untersuchung des Furfuralkohols hat ergeben, daß derselbe toxische Wirkungen in beträchtlichem Grade besitzt. Die letale Dosis liegt für das Kaninchen zwischen 0,5 und 0,6 g pro Kilogramm Körpergewicht. Die Todesursache besteht in Respirationslähmung. Die bemerkenswertesten Vergiftungserscheinungen bei letaler Dosis sind: Schnell vorübergehende Erregung, dann sehr starke Abnahme der Atemfrequenz verbunden mit Verringerung der Sensibilität, fortgesetztes Sinken der Körpertemperatur als Folge verminderter Wärmeproduktion, Salivation, Durchfall. Die Wirkung des Furfuralkohols ist eine spezifische, sie ist nicht auf Säurewirkung zurückzuführen, obwohl Brenzschleimsäure im Organismus gebildet wird. Gleichzeitige Gaben von kohlensauerem Natron sind ohne Einfluß auf den letalen Ausgang. Beim Menschen bewirken Gaben von 0,6—1,0 g eine Zunahme der Atemfrequenz; hinsichtlich der Änderungen von Atemgröße und Kohlensäureproduktion zeigten sich individuelle Verschiedenheiten. Daß die Wirkung des Kaffees nicht allein auf den Gehalt an Koffeïn zurückzuführen

1) Jahresber. der Unters.-Anst. des allg. österr. Apoth.-V. 1901, 10.
2) Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. 1902, B. 48, 233.

ist, erscheint nach den vorliegenden Literaturangaben als sicher. Einzelne Autoren bezweifeln, ob das Koffeïn überhaupt das wirksamste Prinzip im Kaffee darstellt. Bestimmte Schlüsse aus der vorliegenden Untersuchung zu ziehen, in wie weit der Furfuralkohol an der Kaffeewirkung beteiligt ist, erscheint noch verfrüht, solange die im gebrannten Kaffee vorhandene Menge dieses Alkohols nicht genau bekannt ist. Gleichwohl wird durch den hohen Prozentsatz, den das Kaffeeöl an Furfuralkohol aufweist, und durch den Nachweis seiner energischen pharmakologischen Wirkungen, von denen einzelne ersichtlich mit den Folgen starken Kaffeegenusses zusammenfallen, die Annahme nahegerückt, daß ein Teil der Wirkungen des Kaffees in der Tat auf dem Gehalte an Furfuralkohol beruht.

*Untersuchungen über die Bestandteile der Teeblätter und die Veränderungen, welche diese Stoffe bei der Erntebereitung erleiden*; von A. W. Nanninga [1]).

*Untersuchungen über auf Java kultivierte Teesorten*; von A. M. Nanninga [2]).

*Nachweis von extrahiertem Tee*; von A. Nestler [3]). Bei Untersuchungen von Tee aus Kleinhandlungen Böhmens fand Verf. zweimal eine als „Breakfast" bezeichnete Sorte, die ein sehr unregelmäßiges Aussehen zeigte. Der Tee bestand 1. aus bis 4 cm langen, gedrehten, mehr oder weniger geradlinigen Stücken, ferner 2. aus unregelmäßig geknüllten oder gefalteten, sich hart anfühlenden Teilen, die außen dunkelbraun, innen hellbraun waren; bisweilen zeigten sie eine glänzend braune Außenseite; außerdem wurden 3. zahlreiche rundliche bis erbsengroße Gebilde mit rauher Außenseite nachgewiesen, die aus sehr kleinen, fest zusammenhängenden Fragmenten bestanden; auch verhältnismäßig viele Stielteile wurden beobachtet. Die zuerst angeführten Bestandteile waren normal. Die unter 2. beschriebenen harten Stücke zeigten an der Außenseite große Mengen von Stärkekleister. Die runden Gebilde (3) waren von rauher Außenseite und bestanden aus sehr kleinen Teestückchen, zahlreichen Trichomen des Teeblattes und anorganischen Bestandteilen; alle diese Stoffe wurden durch Stärkekleister zusammengehalten.

Eine im vergangenen Jahre [4]) angegebene Methode zum Nachweis von Teïn behufs Unterscheidung von frischem und gebrauchtem Tee hat Verf. auf ihre Genauigkeit erprobt. Ein Stückchen Pecco von 0,0011 g gab nach 10 Minuten des Versuches noch sehr zahlreiche Teïnnadeln von durchschnittlich 10 $\mu$ Länge.

Einen ähnlichen Tee (Breakfast), wie Nestler ihn beschreibt, beobachtete auch Beythien [5]), dieser stammte aus der Schweiz.

## Gewürze.

*Über Gewürzfälschungen*; von S. W. Abbot [6]).

---

1) Mededeelingen uit's Lands Plantentuin 46. Batavia 1901; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 473.

2) Jahresber. des Botan. Gart. in Buitenzorg 1900. Beil. V; d. Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 475.

3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 245.

4) Vgl. dies. Ber. 1901, 568.

5) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 457.

6) Ber. d. Gesundh.-Amtes in Massachusetts 1900, 49; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1161.

*Gewürz-Surrogate;* von M. Mansfeld [1]). Vier Surrogate, zum Verfälschen von Gewürzen bestimmt, besaßen folgende Zusammensetzung: a. Lichtgrau: Asche 18,11 % davon 10,6 % Sand und Ocker, enthielt Olivenkerne und schwarzgebrannte Wurzeln. b. Dunkelgrau: Wenig Asche, Reisspelzen, Palmkernmehl und schwarzgebrannte Wurzel. c. Rötlich: Asche 10,22 %, davon 5,27 % roter Ocker, Haselnußschalen. d. Weiß: Nur Olivenkerne.

*Zur Paprika-Analyse.* Um Unterlagen für den Nachweis einer Verfälschung von Paprika zu schaffen, hat A. Beythien [2]) 32 verschiedene Paprikaproben mit folgenden Ergebnissen untersucht:

| | Wasser | Asche | Alkohol-Extrakt | Äther-Extrakt | Gesamt-Stickstoff | Alkohol-löslicher Stickstoff | Rohfaser |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mittel . . | 10,03 | 6,34 | 28,94 | 14,97 | 2,42 | 0,42 | 23,37 |
| Maximum . | 13,52 | 7,76 | 35,71 | 19,70 | 2,55 | 0,47 | 26,80 |
| Minimum . | 7,79 | 5,35 | 26,55 | 12,54 | 2,19 | 0,36 | 21,10. |

Die Bestimmung des Ätherextraktes geschah durch Ausziehen im Soxhlet und Wägung des Rückstandes der Ätherlösung nach dem Verdunsten des Äthers. Alsdann wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Hier muß die getrocknete Patrone gewogen werden, da der Extrakt vom Alkohol ohne Zersetzung nicht zu befreien ist. Enthält eine Probe wesentlich weniger als 26,55 % alkohollöslichen Extrakt, so wird auf eine vorangegangene Extraktion zu schliessen sein, wie diese bei Herstellung von Branntweinschärfen stattfindet. Zu deren Anfertigung hängen die Händler einfach mit Paprika gefüllte Beutelchen in die Spiritus enthaltenden Fässer.

*Chemische Untersuchungen über Paprika;* von W. Szigeti [3]).

*Der anatomische Bau von japanischen Chillies (Cayennepfeffer)* wurde von T. Edw. Wallis [4]) eingehendsten Untersuchungen unterworfen. Beabsichtigt war hierbei vor allem, geeignete Merkmale zu finden, die es ermöglichen sollten, nicht offizinelle Arten von Capsicum auch in Pulverform, sei es als Substitution oder Beimischung zur offizinellen Ware, nachweisen zu können. In Betracht kam hierbei in erster Linie spanischer Pfeffer japanischen Ursprungs, der in großen Quantitäten sich im Handel befindet. Als Resultat der Bearbeitung zeigte sich nun, daß die Chillies von Capsicum minimum recht verschieden sind und viel mehr Ähnlichkeit mit Capsicum annuum haben. Daher kommt es auch, daß die Früchte japanischen Ursprungs trotz der oberflächlichen äußeren Ähnlichkeit mit den Früchten von Capsicum minimum doch, im einzelnen genauer betrachtet, deutliche Unterschiede zeigen. Gewöhnlich ohne Stiel, sind sie plumper — ca. 15—25 mm lang und 5—7 mm im Durchmesser an der breitesten Stelle — und haben eine viel hellere rote Farbe als die offizinelle Ware. Jede Schote enthält 10—25 unreife, hellgelbe, flache Samen, welche im Durchmesser erheblich schmäler sind als die Samen von Capsicum minimum. Wenn nun auch der anatomische Bau der japanischen Chillies im wesentlichen derselbe ist, wie der der offizinellen Droge, so bestehen doch, besonders im Bau des Perikarps, gewisse Verschiedenheiten, die es ermög-

1) Jahresber. d. Untersuchungsst. d. allg. österr. Apoth.-V. 1901, 9.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 858.
3) Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902, 1208; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 463.
4) Pharm. Journ. Juli 5, 1902, 4; d. Pharm.-Ztg. 1902, 728.

lichen, mikroskopisch die beiden von einander unterscheiden zu können. Ohne hier näher auf die Details der mikroskopischen Beschreibung einzugehen, sei nur noch eine kurze, aber übersichtliche Zusammenstellung wiedergegeben, die schnell die Hauptunterschiede von Capsicum minimum, Capsicum annuum und japanes. Chillies erkennen läßt:

| | Capsicum minimum | Capsicum annuum | Japanes. Chillies |
|---|---|---|---|
| Epidermis | Dicke und gradwandige rechteckige Zellen mit wenig Tüpfeln; oft in Gruppen von 5—7 in einer Reihe und mit gleichmäßig gestreifter Cuticula. Größe der Zellen: 25—60 μ in jeder Richtung. | Unregelmäßige, polygonale Zellen mit gleichfalls verdickten Wänden und mit zahlreichen deutlichen Tüpfeln. Die Cuticula ist mit gestreiften Partien versehen. Größe der Zellen: 60—100 μ lang und 25—50 μ breit. | Die Zellen besitzen stark verdickte Wandungen und ein strahliges Lumen. Die Tüpfel durchdringen nur selten die ganze Dicke der Wand. Keine deutlichen Streifungen vorhanden. Größe der Zellen: 30 bis 80 μ lang und 15—45 μ breit. |
| Hypodermis | Zarte, dünnwandige Zellen | Mehrere Lagen von kutikularisierten, kollenchymatischen Zellen, mit einer abgerundeten Oberhaut und sehr wenigen Tüpfeln. | Eine einfache Lage von regelmäßig polygonalen Zellen mit kutikularisierten, deutlich verdickten Wandungen und mit zahlreichen Tüpfeln, so daß das Ganze ein perlschnurartiges Aussehen hat. |

Über *Cardamomen* fassen R. C. Cowley und J. P. Catford[1]) das Ergebnis ihrer Untersuchungen wie folgt zusammen: 1. Eine Aschenbestimmung in Cardamomen ist an und für sich von fraglichem Werte für die Beurteilung. 2. Die Mineralbestandteile sind nicht konstant selbst bei der gleichen Varietät. 3. Das weite Verhältnis des Kalkes im Perikarp ist bei allen Varietäten charakteristisch. 4. Der Prozentgehalt der Asche ist bei hellgefärbten Samen immer höher als bei dunkelgefärbten, ohne Zweifel wegen unvollkommener Entwicklung der organischen Substanz. Verf. fand in den hellgefärbten Samen von Malabar-Cardamomen 8,5—9 %, von Mysore-Cardamomen 4,5 % Asche, in dunkelgefärbten Samen von Malabar-Cardamomen 5,0 %, von Myson-Cardamomen 3,3 %, von Mangalore-Cardamomen 2,9 % Asche; Mangan und Eisen war in allen Varietäten im Perikarp wie im Samen enthalten.

*Nachweis von Bombaymacis in Bandamacis.* Man schüttelt nach Angabe von Schindler[2]), die zu untersuchende Probe mit etwa der zehnfachen Menge Alkohol aus, läßt einige Minuten absitzen, filtriert und prüft den Auszug in der nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln für das Deutsche Reich angegebenen Weise vermittelst Kaliumchromatlösung, Ammoniak oder Bleiessig. Man wiederholt das Ausziehen mit Alkohol sodann noch fünfmal. Die nächsten

1) Pharm. Journ. 1901, 141.
2) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1902, 152.

Auszüge zeigen, falls reines Bandamacis vorliegt, mit diesen Reagentien immer schwächer werdende Niederschläge, und letztere bleiben beim vierten und fünften Auszug ganz aus. Die beschriebenen Reaktionen treten dagegen bei einer Mischung von 90 T. zerriebener Bandamacis mit 10 T. zerriebener Bombaymacis noch bei dem letzten Auszug ebenso intensiv auf, wie bei dem ersten. Auch ein geringerer Zusatz wie 10 % ist auf diese Weise noch zu erkennen.

Die erste kleine Ernte von *Gewürznelken aus Kamerun*, aus dem botanischen Garten in Viktoria stammend, ist vorzüglich ausgefallen. Die Nelken unterscheiden sich von den Sansibar-Nelken durch helle Köpfe [1]).

*Nelken*, denen 15—33 % entölte Ware beigemengt ist, werden nach H. Schlegel [2]) von England unter der Bezeichnung „Mahlware" angeboten, vermutlich unter der Voraussetzung, daß die Feststellung der teilweisen Entölung bei gemahlener Ware weniger leicht gelingt als bei ganzer.

*Pfeffer-Verfälschung durch Früchte von Myrsine africana und Embelia Ribes.* Neben der mikroskopischen Untersuchung zur Feststellung der Verfälschung mit diesen Früchten kann man nach Mitteilungen von A. Mennechet [3]) nachstehende chemische Untersuchung heranziehen. Man extrahiert den verdächtigen Pfeffer mit Äther, setzt dem ätherischen Extrakt wenig Wasser und einige Tropfen Ammoniak hinzu. Bei Gegenwart des Verfälschungsmittels wird die wässerige Flüssigkeit rot violett gefärbt. Diese Färbung tritt bei reinem Pfeffer nicht ein.

*Über eine Verfälschung von Pfefferkörnern.* Siro Grimaldi [4]) fand in einer Probe schwarzen Pfeffers nur 53,2 % echte Körner. Die künstlichen Körner bestanden hauptsächlich aus Lignin, beim Pfeffer auch „Pepin, Pepolin" und dergl. genannt, das mit Getreidemehl unter Zusatz von spanischem Pfeffer geformt und wahrscheinlich mit Kohle gefärbt worden war. Nachgewiesen wurde die Fälschung durch verschiedene Ligninreaktionen. Die verfälschten Körner enthielten: 10,15 % Wasser, 5,25 % Asche, 5,02 % Fett, 4,25 % N-Substanz, 39,76 % in Zucker überführbare Stoffe und 35,4 % in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Rückstand. — Die unter dem unverfänglichen Namen „Insektenkörner" (coccole insetticide) in den Handel gebrachten, aber zur Verfälschung von Pfeffer gebrauchten Körner enthalten ebenfalls Getreidemehl und gut zermahlenes Pepin.

Über eine raffinierte *Fälschung von weißem Pfeffer* berichtete B. Fischer [5]). Der Pfeffer bestand aus etwa gleichen Teilen einer geringen Sorte weißen Pfeffers und einer noch geringeren Sorte schwarzen Pfeffers, und zwar war jedes schwarze Pfefferkorn mit einem Überzug von Ton versehen. Der Aschengehalt betrug 32,8 %; durch Einwirkung von Wasser konnten den Körnern 28,4 % Ton abgelöst werden.

---

1) Tropenpflanzer 1902, 481. 2) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Nürnberg 1901, 60. 3) Journ. Pharm. Chim. 1901, 587; vgl. auch dies. Ber. 1901, 574. 4) Staz. sperim. agrar. ital. 1901, 705. 5) Jahresber. d. städt. Unters.-Amt. Breslau 1901, 35.

*Eine Verfälschung von weißen Pfefferkörnern* beobachtete E. Bertarelli[1]). Die falschen Pfefferkörner hatten einen Durchmesser von 3,5—4,5 mm und bestanden aus einem Kern und einer etwa 1 mm starken Umhüllung. In einer Mischung von Wasser und Glyzerin vom spez. Gewicht 1,080—1,110 sanken die Körner unter und zerfielen rasch zu Pulver. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde das Vorhandensein von Maisstärke, fein gemahlenen Olivenkernen und etwas Paprika festgestellt. Die chemische Zusammensetzung war Wasser 9,387, Asche 6,021, Fett 3,224, Stickstoffsubstanz 4,45, Stärke und sonstige verzuckerbare Substanzen 41,933, in 1 % Schwefelsäure unlöslicher Rückstand 34,986 %. Letzterer deutet auf einen hohen Rohfasergehalt.

*Über verfälschte weiße Pfefferkörner* berichtete J. Heckmann[2]). Der Pfeffer enthielt 43,8 % verfälschte Körner und 0,5 % Senfsamen. Erstere enthielten 53,65 % Gesamtasche und 51,06 % in HCl Unlösliches. Die Körner bestanden aus schwarzem Pfeffer, der mit einer Hülle von Schwerspat und Ton umgeben war.

*Gekalkter Pfeffer.* In letzter Zeit ist wiederholt über Pfefferverfälschungen durch Überziehen von schwarzem Pfeffer vermittelst kohlensauren Kalks berichtet worden. Kreis[3]) macht nun darauf aufmerksam, daß dieser Überzug, es handelt sich hierbei meistens um minderwertigen gekalkten Penangpfeffer, nur im Ursprungsland vorgenommen worden sein kann. Wie ihm von sachverständiger Seite mitgeteilt wurde, werden zur Herstellung des weißen Pfeffers die reifen Früchte während längerer Zeit in Kalkwasser gelegt, um das Ablösen der Fruchtschale zu erleichtern. Eine nochmalige Behandlung der geschälten Pfefferkörner mit Kalk und nachheriges Trocknen wird dann vorgenommen. Der Kalküberzug wäre demnach nicht gemacht worden, um schwarze Pfefferkörner als weiße erscheinen zu lassen. Zweifellos ist in dieser Behandlungsweise aber immerhin eine Verfälschung zu erachten.

*Gewürzfälschungen.* In einer Gewürzfabrik wurden nach E. v. Raumer und E. Spaeth[4]) in einem Jahre allein 372 kg Frankfurter Schwarz zum Auffärben von Penangpfeffer, der als Singaporepfeffer in den Handel gebracht wurde, verbraucht. Zu gleichem Zwecke wird auch eine schwarze Erde und Ruß verwendet. Eine weitere lohnende Fälschung besteht im Waschen des Pfeffers, um den Feuchtigkeitsgehalt zu vermehren. In einer anderen Fabrik wird als gemahlener Singaporepfeffer stets gemahlener Lampong verkauft, der mit sehr viel schwarzem Penang, 8—10 % Pfefferstielen und 10—12 % extrahiertem Anis vermischt ist. Auch gemahlene Wachholderbeeren werden zur Pfefferfälschung benutzt. Pilzmycel findet sich nicht selten in Pfeffer und Safran, häufig sind dem Pfefferpulver außerordentlich reichliche

1) Atti della Soc. Piemontese d'Igiene 1900/1, 7.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 304.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 309.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 409.

Mengen von Pfefferschalen beigemengt. Gemahlener Piment wurde mit 10—12 % extrahiertem Anis vermischt; auch Wachholderbeeren sind in gemahlenem Piment zu finden. Extrahierter Kümmel ist vielfach im Handel. Die Früchte sind dunkel und ohne den charakteristischen Geschmack.

*Zur Verfälschung des Pfeffers* wird nach V. Mainsbrecq [1]) neuerdings häufig Leinmehl, welches die Asche des Pfefferpulvers nicht beeinflußt, verwendet. Nachweis durch mikroskopische Untersuchung.

*Über eine neue Verfälschung des gewöhnlichen Pfeffers* berichtete V. Paolini [2]). Verf. fand als Verfälschung des Pfeffers fein gemahlene Weinbeerenkerne. Für die mikroskopische Erkennung derselben sind folgende Merkmale charakteristisch: Die Elemente der Steinzellenschicht sind bei den Weinbeerenkernen charakteristisch und verschieden von den Idioblasten-Sklereiden des Pfeffers. Eine dicke Membrane verschließt fast vollständig das Lumen der Zellen; $^1/_{10}$ des Weinbeerenkernpulvers besteht nur aus diesen Zellen. Außerdem sind auch große Zellen mit großen Calciumoxalatraphiden vorhanden, und in größeren Mengen Endospermzellen mit Aleuronkörnern, in deren Mitte sich auch eine charakteristische Druse von Calciumoxalat findet. Stärkekörner, sowie Öl- und Harztropfen sind nicht vorhanden.

*Der anatomische Bau der Früchte von Cocos nucifera* wurde von Winton [3]) in einem größeren, mit sehr guten Abbildungen versehenen Aufsatz näher beschrieben. Wenn auch ähnliche Untersuchungen, wie dies Verf. selbst angibt, von anderen Autoren bereits vorgenommen wurden, so zeichnet sich doch diese Arbeit durch große Ausführlichkeit und detaillierte Angaben aus. Während der erste und zweite Teil morphologische Beschreibungen und die Ergebnisse der histologischen Untersuchungen bringen, werden im dritten Abschnitte besonders interessante Mitteilungen über die Verfälschung von Gewürzen mit pulverisierter Kokosnußschale gemacht. In welch großem Maße in Amerika diese Verfälschungen von gemahlenem Pfeffer, Gewürznelken usw. betrieben werden, zeigt die Angabe, daß in Philadelphia allein gegenwärtig jährlich über 600 t Kokosnußschalen pulverisiert und an die Gewürzhändler verkauft werden. Eine Zeichnung läßt als charakteristisches Merkmal und auch gutes diagnostisches Hilfsmittel bei der Untersuchung auf diesbezügliche Verfälschungen erkennen, daß längliche, gestreckte Steinzellen einen Hauptbestandteil des Kokosnußschalen-Pulvers bilden; charakterisiert sind sie durch ihre getüpfelten, braungelben Zellwände, sowie durch einen dunkelbraunen Inhalt, welcher bei Behandlung mit Kalilauge rötlichbraun wird, wodurch sie sich von den Steinzellen des Pfeffers, der Gewürznelken, Walnuß- und Mandelschalen u. s. w. unterscheiden. Aus der äußeren Samenschale finden sich noch im Pulver ebenfalls charakteristische und zahlreich vorkommende, dickwandige, getüpfelte Zellen. Bezüglich der übrigen Pulverbestandteile gibt die Zeichnung genügenden Aufschluß, wozu noch bemerkt sei, daß Bastfasern mit verkieseltem Inhalt zwar für die Kokospalmen sehr charakteristisch, doch nur in geringerer Menge im Pulver zu finden sind. Betreffs der übrigen sehr sorgfältig ausgeführten Zeichnungen von mikroskopischen Schnitten aus verschiedenen Teilen der Kokosnuß sei auf die Originalarbeit verwiesen.

---

1) Bull. de l'assoc. belg. de Chim. 1901, 335. 2) Staz. sperim. agrar. Ital. 1901, 966. 3) Amer. Journ. Pharm. Novbr. 1901, 538—555; d. Pharm. Ztg. 1902, 139 (Abbildg.).

*Mehrere Proben echten und verfälschten Safran* untersuchte M. Blarez[1]).

*Verfälschter Safran*, wie er in der Schweiz vielfach im Kleinhandel angetroffen wird, besteht nach H. Kreis[2]) im wesentlichen aus Teerfarbstoffen, Saflor, wenig Sandelholz und Safranaroma.

Als neu ist bei *Safran die Verfälschung mit Salpeter* zu nennen. Der Salpetergehalt in drei Proben betrug nach Mansfeld[3]) 4,5—7,7 %. Auch H. Kreis[4]) hat einen Safran, der mit Salpeter und außerdem noch mit Borax beschwert war, untersucht.

*Die Analyse von Vanilleextrakt;* von A. L. Winton und M. Silvermann[5]). Die Verff. haben die Arbeiten von W. H. Hess und A. B. Prescott[6]) nachgeprüft und geben einige von ihnen vorgenommene Änderungen der Bestimmungsmethoden sowie das Ergebnis der Untersuchungen von 11 reinen und 11 verfälschten Extrakten an.

*Der Nachweis von Tonkabohnen in Vanilleauszug* beruht auf den verschiedenen Schmelzprodukten der Cumarsäure und des Vanillins mit Ätzkali. Aus ersterer hat sich neben Essig- Salicylsäure, aus letzterem Protokatechusäure gebildet. Zum Nachweis dampft man den fraglichen Auszug zur Trockne, schmilzt den Rückstand mit Ätzkali, sättigt im Reagensglase mit Salzsäure und fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Violettfärbung zeigt bekanntlich Salicylsäure an, und es ist in diesem Falle anzunehmen, daß Tonkabohnen verwendet worden sind[7]).

*Nachweis schleimreicher Rinden im Zimtpulver des Handels;* von J. Hockauf[8]). Hin und wieder finden sich im Handel Zimtpulver, die in ziemlich bedeutender Menge sehr schleimreiche Rindenpartien enthalten, welche im anatomischen Bau nicht wesentlich von älteren Rinden verschiedener Cinnamomum-Arten abweichen. Der Nachweis dieser schleimreichen Zimtrinden gelingt sehr leicht, indem man 1 g des Zimtpulvers mit 5 ccm Wasser im Reagensglase schüttelt und dann absetzen läßt. Die schleimreichen Rindenteile bleiben an der Oberfläche und bilden eine steife gallertige Masse, während die übrigen Rindenteile sich zu Boden setzen. Die Flüssigkeit kann nicht oder nur schwer ausgegossen werden. Läßt man einige Wochen unbedeckt stehen, so wachsen auf der Gallerte Schimmelpilze. Reiner Zimt, ebenso auch die gewöhnlichen Handelszimte setzen sich leicht zu Boden, bilden keine Schleimschicht und schimmeln nicht. Die schleimreichen Rinden sind geruch- und geschmacklos, daher als Gewürz wertlos.

*Bei der Untersuchung von Zimtrinde auf Holzcassia* fand B. Fischer[9]), daß letztere Stärkekörnchen enthält, die sehr viel größer sind als die der guten Zimtsorten. Diese Stärkekörner sind nicht bloß im Bau der Weizenstärke ähnlich, sondern ihre Durchmesser erreichen auch die Weizenstärke. Es ist daher vor Trugschlüssen zu warnen, daß ein derartiges Zimtpulver mit Weizenstärke versetzt ist.

---

1) Bull. Soc. Pharm. de Bord. 1901, Febr.; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 372. 2) Schweiz. Wochenschr. 1902, 210. 3) Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1902, 1154. 4) Chem.-Ztg. 1902, 558. 5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 1128; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 465. 6) Dies. Bericht 1899, 344 u. 525. 7) Pharm. Centralh. 1902, 597. 8) Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1902, 61. 9) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Breslau, 1900.

*Eine neue Zimtverfälschung.* H. Kreis[1]) fand im Zimtpulver einen nicht unerheblichen Zusatz von gepulverten Kakaoschalen.

## Bier.

*Beziehung zwischen der im Laboratorium durch die Analysen festgestellten Stammwürze eines fertigen Bieres und derjenigen im praktischen Betriebe;* von Fr. Kruner[2]).

Für die *direkte Bestimmung des Extraktes im Bier* empfehlen A. Ackermann und A. Steinmann[3]) das für Wein von Ackermann ausgearbeitete Verfahren. In einer kleinen Platinschale dampft man 10 ccm Bier auf dem Wasserbade im ganzen eine Stunde ein, verdampft dann noch während einer Stunde auf dem Möslinger Wasserbade zur Trockne, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Eine Reihe Beleganalysen beweisen die Güte der Methode.

*Zur Übertragung des Extraktgehaltes von Malz nach K. Windisch in den Extraktgehalt nach Balling* hat O. Saare[4]) auf Grund einer Reihe von Versuchen empfohlen, von dem gefundenen Extraktgehalt rund 1,1 % abzuziehen. Um aber Ballingsche Extraktgehalte in solche nach Windisch umzurechnen, hat man dem gefundenen Werte 1,1 % hinzuzuzählen.

*Feststellung eines Zuckerzusatzes zum Bier.* Um die Verwendung von Zucker zur Weißbierbereitung noch innerhalb eines Zeitraumes von 18 Tagen nach erfolgtem Zusatze nachweisen zu können (vorausgesetzt, daß nicht in Folge größerer Wärme der in dem Biere befindliche Zucker bereits vergohren ist), schlägt Lintner[5]) die Prüfung mit Phenylhydrazin vor. Letzteres gibt mit Zucker (Saccharose, Rohrzucker, Rübenzucker) bezw. den Bestandteilen desselben (Dextrose und Lävulose) einen hellgelben, flockigen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag von Glykosazon. Weißbier ohne Zuckerzusatz oder Weißbier, in dem der Zucker bereits vergoren ist, gibt die Glykosazonreaktion nicht.

*Die schweflige Säure des Bieres;* von E. Jalowetz[6]). Verf. konstatierte, daß bei allen von ihm untersuchten Bieren schweflige Säure vorhanden war. Auch Biere, bei denen nachweislich weder Sulfide zur Reinigung verwendet wurden, noch mit schwefliger Säure behandelte Materialien benutzt waren, enthielten schweflige Säure über die obere Grenze. Auch Pfeifer fand bei Faß- und selbst bei Bottichbieren ein und derselben Erzeugungsstätte 12—16 mg schweflige Säure im Liter. Verf. führte noch eine Reihe von Versuchen aus, bei welchen sowohl die Bildung der schwefligen

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 405. 2) Letters on Brewing, Hantkes Brew. School and Labor. Milwaukee Sept. 1901, 39; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 675. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 434. 4) Wochenschr. Brauerei 1902, 145. 5) Ztschr. f. Zollwesen u. Reichssteuern, Bd. I, S. 182. 6) Mitteil. d. österr. Versuchsst. f. Brauerei u. Mälz. in Wien 1902, 103; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 715.

Säure während der Gärung studiert wurde, andererseits die Zunahme dieser Säure durch Verwendung von geschwefelten Materialien, sowie durch Benutzung von Sulfiden zur Reinigung und Desinfektion der Bottiche und Fässer in Betracht gezogen wurden. Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Bei der Gärung von Würzen und Zuckerlösungen im Laboratorium wurde während der Hauptgärung eine Zunahme, während der Nachgärung eine Abnahme der schwefligen Säure konstatiert. Durch Anwendung von schwefelhaltigen Materialien, sowie von Sulfiden zur Reinigung wurde eine Zunahme der schwefligen Säure festgestellt. Die als aldehydschweflige Säure vorhandene Menge schweflige Säure bestimmte Verf. zu etwa 30 % der Gesamtmenge.

*Zum Nachweis von Saponin in Schaummitteln u. s. w.* hat C. Brunner[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem es gelingt, Saponine aus wässerigen Lösungen durch Phenol auszuschütteln. Bei Brauselimonadenpulver wird das Pulver in Wasser gelöst und die gekochte und erkaltete Lösung mit soviel Acid. carbolic. liquef. geschüttelt, daß etwa 5 ccm Phenol ungelöst bleiben. Durch Zusatz von Ammonsulfatlösung kann die Abscheidung des Phenols beschleunigt werden. Aus der im Scheidetrichter getrennten Phenollösung lassen sich die Saponine durch Schütteln mit Wasser und Äther, dem man das halbe Volumen Petroläther zusetzt, in wässerige Lösung bringen. Nach dem Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade erhält man einen Rückstand, der mit konz. Schwefelsäure deutlich die Saponinreaktion zeigt. Bei der Prüfung von Wein und Bier, dem versuchsweise für 100 ccm 0,02 g Saponin (Merck) resp. Sapotoxin (Merck) zugesetzt wurden, war es nötig, die Flüssigkeit mit kohlensaurer Magnesia zu übersättigen und auf $^1/_{10}$ des Volumens einzudampfen. Der noch flüssige Rückstand wird mit dem doppelten Volumen 96 Vol.-%igem Alkohol vermischt. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert, mit Wasser und Tierkohle versetzt, der Alkohol durch Eindampfen vertrieben und nach erfolgter Filtration wie oben angegeben mit Phenol ausgeschüttelt. Die nach Entfernung des Phenols gewonnene wässerige Lösung lieferte bei Wein einen Rückstand, der, mit wenig kaltem absoluten Alkohol gewaschen, die Saponinreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure deutlich erkennen ließ. Bei Bier ist es nötig, diesen Rückstand noch mit kaltem Aceton zu waschen, um eine entscheidende Saponinreaktion zu bekommen.

*Beobachtungen an pasteurisierten Bieren;* von H. Will[2]).

*Zum Nachweise, ob Bier pasteurisiert worden ist,* kocht A. Bau[3]) je 20 ccm Bier das eine Mal auf, das zweite Mal nicht, versetzt die Proben mit je 20 ccm einer 20 %igen Rohrzuckerlösung und läßt sie 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird zu jeder Probe $^1/_2$ ccm Bleizuckerlösung gegeben, auf 50 ccm auf-

---

1) Weinlaube 24, 376; Chem.-Ztg. 1902, 920. 2) Ztschr. ges. Brauw. 1902, 703; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 702. 3) Wochenschr. Brauerei 1902, 44.

gefüllt, filtriert und polarisiert. Zeigt sich hierbei ein erheblicher Unterschied in der Ablenkung, so ist das Bier nicht pasteurisiert worden. Sind die Untersuchungsergebnisse gleich oder stimmen sie nahezu überein, so ist das Bier sicher pasteurisiert worden. Geringe Abweichungen in der Polarisation sind auf Versuchsfehler zurückzuführen.

*Untersuchungen über 12 1/2 Jahre altes ausgefrorenes Bier;* von A. Lang und R. Braun[1]).

*In alkoholschwachem Malz-Süßbier* fanden A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch[2]) bei einem spez. Gewicht = 1,0081 1,52 % Alkohol, 5,64 % Extrakt, 0,08 % Asche, 0,04 % Milchsäure, 6,25 % Zucker (als Maltose berechnet), nach der Inversion 6,84 %, 0,22 % Eiweißstoffe. Dasselbe war somit ein mit Zucker versetztes einfaches Bier. *Champagnerweiße,* durch Verdünnung mit Wasser und Sättigung mit Kohlensäure aus einer Essenz von folgender Zusammensetzung hergestellt: Spez. Gewicht 1,052, Alkohol 7,78 %, Extrakt 15,8, flüchtige Ester 0,147, Eiweißstoffe 0,063, Asche 0,46 %. Die Extraktstoffe bestanden hauptsächlich aus Zuckercouleur, während das Schäumen durch Saponin verursacht wurde.

*Zur Analyse und Beurteilung der Dörrmalze* gibt Prior[3]) in einer umfangreichen Arbeit neue Gesichtspunkte. Es muß hier auf die Originalarbeit verwiesen werden.

*Zur Darstellung eines möglichst geschmacklosen Farbmalzauszuges* wird nach Schramm[4]) das Farbmalz auf kaltem Wege ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit filtriert und dann zur Dichte der Zuckercouleur eingedampft. Dadurch sollen die Bitterstoffe weniger gelöst werden.

*Farb- und Karamelmalze, sowie einiges über Farbbestimmungen in Brauereiprodukten;* von J. Brand[5]).

*Über die physiologische Wirkung einiger Bestandteile des Hopfens* hat K. Farkas[6]) einige für die Nahrungsmittelchemie interessante Mitteilungen gemacht. Gelegentlich ergebnislos verlaufender Versuche, aus Hopfensamen ein Alkaloïd darzustellen, fand Verf., daß wässrige Extrakte aus Hopfensamen ein Herzgift enthalten, welches seine Wirkung sowohl beim Frosche, wie auch beim Warmblüter (nach intravenöser Injektion) entfaltet; für Kaninchen ist der Auszug von 4—5 Samen pro Kilogramm Tier tötlich. Die für die Versuche verwendeten Extrakte wurden durch Extraktion von je 300—400 g Samen mit ca. 1 l sehr schwach angesäuertem kalten Wasser hergestellt; die gekochten und filtrierten Auszüge wurden bei 40—50° C. eingeengt und mit Alkohol bis zum Gehalte von 60 % versetzt, wobei ein das wirksame Prinzip enthaltender Niederschlag entstand. Die mit Natriumkarbonat neutralisierte wässrige Lösung des wasserlöslichen Anteils dieses Niederschlages diente zu den Versuchen, und zwar in Verdünnungen, daß jedes Kubikzentimeter der Lösung ca. 29 Samen entsprach. Per os dargereicht ist sowohl das eben erwähnte Herzgift, als auch die bekannte Hopfenbittersäure selbst in größeren Dosen ungiftig. Für die Wirkung des Bieres kommen demnach die giftigen Bestandteile des Hopfens nicht in Betracht.

---

1) Ztschr. ges. Brauw. 1902, 409; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903; 190. 2) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Dresden 1901, 7. 3) Ztschr. f angew. Chem. 1902, 455. 4) Chem.-Ztg. 1902, 140. 5) Ztschr. ges. Brauw. 1901, 765; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 674. 6) Pflügers Arch.; d. Chem. Centralbl. 1902, II, 1066.

## Wein.

*Die Mannitgärung des Weines;* von Ph. Schidrowitz[1]).

*Ein Mittel, die Gärung der Traubenmoste zu regeln,* besteht nach P. Carles[2]) darin, daß zu der Zeit gelesen wird, wenn die Trauben einen Säuregehalt von 10 ‰ besitzen. Moste, die mindestens 10 g Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet, im Liter enthalten, sind nämlich der Mannitgärung selbst bei höherer Temperatur nicht ausgesetzt. Nach der Vergärung waren dieselben frei von Mannit.

*Klärung von Wein, Bier u. dgl.* Nach einem Verfahren von Fritz Daunert[3]) fällt man aus der Magermilch das Kaseïn, reinigt es durch reichliches Auswaschen und löst es mit den entsprechenden Äquivalenten von Borax. Setzt man dem zu klärenden Wein etwas von dieser Lösung in der üblichen Weise hinzu, so erfolgt eine allmähliche als Niederschlag sich zu Boden setzende Ausscheidung, d. i. der Wein „körnt“ bez. „streicht“. Durch die vorliegende Methode wird gegenüber den bekannten Klärverfahren eine feinere Körnung und ein viel schnelleres Klären erreicht. Weitere Vorteile sind 1., daß das verwendete und richtig bereitete Klärmittel keinerlei ungebundene organische Substanzen enthält, welche, wie bei anderen Klärmitteln, z. B. bei Eiweiß, Gelatine, Lenné, Hausenblase u. s. w. Fäulnisstoffe oder Fäulniserreger entwickeln können; 2., daß es Zusätze verträgt, welche sonst durch die Klärung erfahrungsgemäß dem Wein, Bier u. s. w. entzogen werden, wie z. B. Tannin u. s. w., so daß dem geklärten Körper sein ursprünglicher Gehalt verbleibt.

*Physiologische Versuche über die Entstehung des Böcksers der Weine:* von J. Wortmann[4]).

*Zur Entsäuerung des Weines;* von J. Schindler[5]).

*Über essigstichige Weine und deren Behandlung;* von K. Windisch[6]).

*Einfluß der Rebdüngung auf die Säureabnahme bei Gärung und Lagerung des Weines;* von P. Wagner[7]). Verf. beobachtete, daß, wenn die Weinberge Stickstoffhunger zeigten, Stickstoffdüngung eine Erhöhung des Traubenertrages und eine Verbesserung der Qualität des Mostes bewirkte. Letzterer hatte höheren Zuckergehalt und niedrigeren Säuregehalt und die Säure nahm unter Umständen bei der Gärung und Lagerung des Weines mehr ab, als bei dem Most bei nicht mit Stickstoff gedüngten Weinbergen. Verf. warnt aber vor einer Verallgemeinerung dieses Ergebnisses der Stickstoffdüngung, da dieses nur für wirkliche stickstoffhungrige Weinberge zutrifft. Er teilt die Ergebnisse einiger Düngungsversuche mit, bei denen Stickstoffgabe ganz ohne Wirkung blieb.

*Die chemische Untersuchung des Weines;* von M. Bernard[8]). Um möglichst schnell viele Weinproben begutachten zu können,

---

1) Analyst 1902, 42; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1173. 2) Répert. Pharm. 1902, 368. 3) Ztschr. f. angew. Chemie 1902, 630. 4) Weinbau u. Weinhandel 1902, 251. 5) Ebenda 1902, 539. 6) Ebenda 1902, 297. 7) Ebenda 1902, 52. 8) Pharm. Ztg. 1902, 140.

hält Verf. es für angebracht, Methoden anzuwenden, die, wenn sie auch nicht absolut einwandfreie Resultate liefern, doch immerhin soviel Genauigkeit beanspruchen können, daß auf Grund derselben ein Wein beanstandet werden kann oder nicht. Für die Zuckerbestimmung empfiehlt Verf. das Lehmannsche Verfahren anzuwenden. Das beim Kochen des entgeisteten und mit Tierkohle entfärbten Weines mit Fehlingscher Lösung ausgefallene Kupferoxydul wird in Salpetersäure gelöst und das nach Zusatz von Jodkalium ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die nichtflüchtigen Säuren bestimmt Verf. direkt. 25 ccm Wein werden zu dem Zwecke bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und titriert. Die Differenz zwischen Gesamtsäuren und nichtflüchtigen Säuren ergibt die flüchtigen Säuren. Bei der Bestimmung der Asche laugt Verf. die Kohle nicht mit Wasser aus, sondern betupft die Asche einige Male mit Wasser und glüht schwach.

*Eine neue Methode zur Extraktbestimmung des Weines* bringt Ackermann[1]) in Vorschlag. 10 ccm Wein werden in einer Platinschale von 5,5 cm Durchmesser, 1,5 cm Höhe und 8—9 g Gewicht auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr fließt, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt. Das Trocknen im Möslingerschen Schranke ist alsdann in etwa 1 Stunde beendigt.

*Einen stickstoffhaltigen Bestandteil des Weinextraktes* isolierte R. Reisch[2]).

*Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Glycerins;* von S. Zeisel und R. Fanto[3]). In einer vorläufigen Mitteilung berichten die Verff. über die Bestimmung des Glycerins als Isopropyljodid durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure. Das Isopropyljodid bildet mit alkoholischer Silbernitratlösung Jodsilber. Es werden zwei Versuchsreihen mitgeteilt, einmal mit Triacetin, das andere Mal mit wässerigen Glycerinlösungen, in denen das Glycerin bestimmt wurde und sind die Ergebnisse gut. Ein Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Wein etc. auf der vorstehenden Grundlage soll demnächst mitgeteilt werden.

*Die Säure im Wein;* von M. Bernard[4]).

*Zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein* nimmt L. Mathieu[5]) nur 10 ccm Wein in Arbeit, destilliert 6 ccm ab, fügt zum Rückstand 6 ccm Wasser, destilliert wieder 6 ccm ab und wiederholt dies Verfahren mehrere Male.

*Daß die Milchsäure ein normaler Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines ist,* hat Partheil[6]) nachgewiesen. Bisher ist die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen nicht berücksichtigt worden. Diese ist allerdings nicht so bedeutend, daß eine quantitative Bestimmung darauf gegründet werden könnte, aber aus konzentrierten Lösungen läßt sie sich mit überhitzten Wasser-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Ph. 1902, 490.
2) Ber. d. k. k. Versuchsst. f. Obst- u. Weinbau in Klosterneuburg 1901, 5.
3) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1901, 977.
4) Pharm. Centralh. 1902, 157 u. 185
5) Ann. chim. analyt. 1902, 45. 6) Chem.-Ztg. 1902, 747.

dämpfen vollständig übertreiben. Verf. hat versucht, die Milchsäure in dem Destillate, das man bei der Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine nach der amtlichen Methode erhält, nachzuweisen und hat bei Verarbeitung von 10 l Rheinwein 16 g Baryumlaktat erhalten, das durch Überführung in das Zinklaktat näher charakterisiert wurde. Daraufhin gibt Verf. eine Bestimmungsmethode für die Milchsäure in den Weindestillaten an. Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren enthält, wird mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Normal-Barytlösung erhitzt und die unverbrauchte Menge zurücktitriert. Die neutralisierte Lösung wird dann zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Aus dem dabei sich entwickelnden Kohlenoxydvolumen und der zur Neutralisation verbrauchten Barytmenge kann die Menge der vorhandenen Milch- und Essigsäure berechnet werden. Auf die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen muß bei der Analyse milchsäurehaltiger Produkte Rücksicht genommen werden.

*Über die Bestimmung der freien Weinsäure im Wein;* von L. M. de la Source[1]). Zur Bestimmung der freien Weinsäure bestimmt man den vorhandenen Weinstein und führt die gesamte vorhandene Weinsäure durch Zusatz von Kali oder Bromkalium in Weinstein über. Die Differenz, multipliziert mit 0,8, ergibt die freie Weinsäure. Zur Bestimmung des ursprünglich im Weine vorhandenen Weinstein gibt es drei Verfahren: 1. Ausfällen durch Zusatz von Alkohol und Äther. 2. Ausfällen durch Zusatz von Alkohol, Äther und Weinsäure. 3. Verdunsten des Weines an der Luft oder im Vakuum. Nach dem ersten Verfahren findet man, wie Verf. konstatierte, stets zu wenig Weinstein, wodurch alsdann die freie Weinsäure zu hoch gefunden wird. Die beiden anderen Verfahren geben nahe übereinstimmende Resultate.

*Zur Bestimmung der Weinsäure in Weintrestern und Versuche zu einer Vereinfachung der Weinsäurebestimmung in weinsäurehaltigen Rohmaterialien;* von C. Ehrmann und H. Lovat[2]).

*Untersuchung der weinsäurehaltigen Materialien; Einfluß der Temperatur auf die Kristallisation;* von P. Carles[3]). Zur annähernden Bestimmung des Weinsteins bedient man sich in Frankreich des sogen. Kristallisationsverfahrens, wobei man 50 g des Rohweinsteins etc. in 1 l Wasser löst und die nach 12stündigem Stehen entstandenen Weinsteinkristalle wiegt; die gewogene Menge multipliziert man mit 2 und zählt 10 g hinzu. Diese Korrektion entspricht der Löslichkeit des Weinsteins in Wasser. Verf. weist nun darauf hin, daß diese Größe nur für die Temperatur von 15° gilt und daß Temperaturschwankungen sehr bedeutende Differenzen ergeben. Außerdem sind die erhaltenen Kristalle niemals rein. Aus diesen Gründen sollte nach Verf. dieses Verfahren nicht mehr angewandt werden.

1) Annal chim. analyt. 1902, 246. 2) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 121; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1017.
3) Annal. chim. analyt. 1902, 121 u. 287.

Die Methode von Möslinger zum *Nachweis von Zitronensäure im Wein* ist nach L. Roesler[1]) nicht ganz zuverlässig und kann zu Irrtümern führen. Nach Roesler versetzt man 10 ccm Wein mit 2 ccm Essigsäure und etwas Bleiacetat, wozu meist 15 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung genügen, schüttelt, kocht auf und filtriert. Bleibt das abgekühlte Filtrat klar, so sind weniger als 0,05 g Zitronensäure in 100 ccm Wein vorhanden. Diese Menge kann vernachlässigt werden, zumal ja noch nicht feststeht, ob nicht geringe Mengen Zitronensäure ein natürlicher Bestandteil des Weines sind. Ist das Filtrat milchig trübe oder ist ein Niederschlag vorhanden, so kocht man nochmals auf und filtriert. Mitunter zeigten Naturweine eine Trübung, die beim erneuten Aufkochen nicht verschwand, während das Filtrat dann klar blieb. Tritt nach der zweiten Filtration wieder eine milchige Trübung ein, so muß man die Flüssigkeit 6 Stunden unter gelegentlichem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen lassen. Bei mehr als 0,1 g Zitronensäure in 100 ccm Wein, meist auch bei 0,05 g, bleibt der Niederschlag unverändert. Ist Zitronensäure nicht oder in Mengen unter 0,05 g vorhanden, dann verschwindet die milchige Trübung nach der zweiten Filtration, dafür tritt ein sehr geringer, grünlicher Niederschlag auf, der die Flüssigkeit beim Umschütteln kaum trübt.

Zu diesem Verfahren bemerkte J. Schindler[2]), daß auch Weine ohne Zitronensäurezusatz, namentlich solche mit viel Äpfelsäure, eine milchige Trübung geben können. Er empfiehlt folgendes, auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze der Äpfelsäure und Zitronensäure beruhende Verfahren, das stets zum Ziel führt. 50 ccm Wein werden mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Chlorbaryum oder essigsaurem Baryt versetzt; bei sehr alkoholarmen Weinen bringt man zunächst den Alkoholgehalt auf 12—15 Vol.-%. Man läßt 4—6 Stunden stehen, gießt die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit ab und bringt den Rest auf ein kleines Filter, wo man den Niederschlag ohne Nachwaschen gut abtropfen läßt. Dann durchstößt man das Filter und spült den Niederschlag mit höchstens 15 ccm Wasser in das Becherglas zurück. Man erhitzt zum Sieden und zerlegt die Baryumsalze durch tropfenweisen Zusatz von verd. Schwefelsäure (1:10). Man filtriert von dem schwefelsauren Baryt in ein Probierröhrchen und versetzt nach Zusatz von 1—2 ccm Eisessig mit gleichviel gesättigter Bleiacetatlösung, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Zeigt das Filtrat nach dem Erkalten milchige Trübung, so ist Zitronensäure vorhanden.

M. Spica[3]) begründet ein Verfahren zur *Ermittelung von Zitronensäure in Weinen* auf die Tatsache, daß Zitronensäure beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst in Acetondikarbonsäure, Kohlenoxyd und Wasser:

---

1) Rev. intern. falsif. 1902, 27.
2) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902, 1053.
3) Gaz. chim. ital. 1901, 61; d. Chem.-Ztg. 1902, Rep. 332.

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = CO<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix} + CO + H_2O$$

und dann weiterhin die Acetonsäure in Aceton und Kohlendioxyd gespalten wird:

$$CO<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix} = CO<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2CO_2.$$

100 g Wein werden bis zur Dickflüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Flüssigkeit filtriert und mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die Reaktion nur noch schwach sauer ist. Nach dem Abfiltrieren des gefällten Kaliumbitartrats neutralisiert man im Filtrate die etwa vorhandene Zitronensäure mit der alkoholischen Kalilösung. Der neue Niederschlag, welcher neben Kaliumzitrat auch kleine Mengen Kaliumtartrat enthält, wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet, dann in einen Reagiercylinder gebracht und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt. (Durch die kleine Menge Weinsäure wird die Mischung braun.) Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit Kalilauge und gibt schließlich einige Tropfen Natriumnitroprussidlösung hinzu. Die Anwesenheit des gebildeten Acetons wird an der roten Farbe erkannt, die beim Versetzen mit Essigsäure in Rotviolett übergeht. Weinsäure, Äpfelsäure, mit Zitronensäure nicht versetzte Weine zeigen diese Reaktion nicht.

*Zur Frage des Vorkommens der Salicylsäure in Naturweinen;* von K. Windisch[1]). Verf. macht auf den Umstand aufmerksam, daß der etwaige Salicylsäuregehalt der Weine je nach dem Jahrgang verschieden ist, und gibt eine sehr wertvolle Litteraturübersicht.

*Nachweis und Bestimmung von geringen Mengen Salicylsäure in den Weinen und verschiedenen Nahrungsmitteln nach dem Verfahren von Pellet und Grobert;* von H. Pellet[2]). Entspricht der Salicylsäuregehalt eines Weines einigen Grammen pro Hektoliter, so bereitet der Nachweis und die Bestimmung dieser Säure nach der Methode von Pellet und Grobert keine Schwierigkeiten. Veranlaßt durch eine Notiz von A. J. Ferreira da Silva, betitelt: „Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Salicylsäure in den Weinen" hat Verf. die Empfindlichkeitsgrenze seiner Methode zu ermitteln versucht. Er hat konstatiert, daß das Verfahren ohne besondere Abänderung noch anwendbar ist, wenn der Wein 25—50 mg Salicylsäure pro Hektoliter enthält. Man muß in diesem Fall mehr Material, etwa 300—500 ccm, zur Untersuchung verwenden, die Salicylsäure in 25—50 ccm Benzin konzentrieren und den größten Teil der Benzinlösung mit 10 ccm eisenchloridhaltigem Wasser schütteln. Es gelingt indessen noch, 10 mg Salicylsäure pro Hektoliter Wein zu bestimmen, wenn man einfach einen Liter Wein in Gegenwart einer genügenden Menge Alkali auf 100 ccm konzentriert

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 653.
2) Monit. scient. (4) 15, II, 492.

und diese genau so, als ob es sich um gewöhnlichen Wein handele, prüft, indem man die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit 200—300 ccm Äther ausschüttelt, den alkalisch gemachten Äther verdampft und den wieder angesäuerten Rückstand mit 50 ccm Benzin behandelt. Man entnimmt dieser Benzinlösung 25 ccm und stellt mit 10 ccm eisenchloridhaltigem Wasser die Probe an. Die Violettfärbung tritt in diesem Falle sehr deutlich auf. Kontrollversuche mit salicylsäurefreiem Wein ergaben, daß etwa 0,01 g Salicylsäure pro Hektoliter auf diese Weise noch nachzuweisen sind, was einer Empfindlichkeit von 1:10000000 entspricht. Diese verschärfte Methode ist für den Handel ohne Bedeutung, da die mit Salicylsäure versetzten Weine stets eine genügende Menge dieser Säure enthalten, um direkt der Prüfung unterworfen werden zu können. Sie erlaubt indessen, genau zu berechnen, in welcher Menge die von Ferreira da Silva beobachtete, der Salicylsäure entsprechende und die gleiche Färbung wie diese liefernde Substanz vorhanden ist. Bis jetzt ist jedenfalls noch nicht bewiesen worden, daß diese Substanz, welche in sehr geringer Menge in gewissen naturreinen Weinen enthalten sein soll, keine Salicylsäure ist.

*Über die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure im Wein* hat Ferreira da Silva[1]) eingehende Versuche angestellt. Er erklärt die sogenannte deutsche Reichsmethode für die empfindlichste (1:200000), das Weigert-Röslersche Verfahren ist nur bei 1:100000 brauchbar, die Methode des Pariser städtischen Laboratoriums bei 1:33000.

*Fluorhaltige Moste und Weine;* von K. Windisch[2]).

*Über das Vorkommen von Fluor im Wein.* Holzmann[3]) hat eine große Anzahl von Süßweinen und anderen Weinen auf Fluor geprüft nach der im schweizerischen Lebensmittelbuche angeführten Ätzmethode und dabei gefunden, daß fast alle Süßweine, aber auch eine große Menge gewöhnlicher Weine die Fluorreaktion geben.

Über *fluorhaltigen Wein* berichtete auch F. Schaffer[4]). Nach dem Genuß eines italienischen Süßweines, Asti, waren mehrere Personen erkrankt. Dem Wein war das unter dem Namen Remarcol im Handel befindliche Fluornatrium zugesetzt. Verf. stellte fest, daß auch Naturweine Spuren von Fluorverbindungen enthalten, weshalb es nötig wird, den Fluorgehalt quantitativ zu ermitteln.

*Verfahren zur Bestimmung der freien schwefligen Säure in gegorenen Getränken;* von Matthieu und Billon[5]).

*Schwefelsäurehaltigen Wein* beobachtete M. Mansfeld[6]). Verf. fand in mehreren Weinen freie Schwefelsäure, die sich schon durch den Geschmack verriet; mit Methylorange entstand Rotfärbung. Der Gehalt an Kaliumbisulfat war höher als der Mineralstoffgehalt überhaupt und konnte der Rest der Schwefelsäure nur in freiem Zustande vorhanden sein. Es wurden z. B. gefunden:

1) Rev. intern. falsif. 1901, 68. 2) Weinbau u. Weinhandel 1902, 500.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Ph. 1902, 492.
4) Ber. d. Kantonschemikers des Kantons Bern 1902, 2.
5) Annal. chim. analyt. 1902, 252; d. Ztschr. f. Unters. d Nahr.- u. Genußm. 1903, 1019
6) Ber. d. Unters.-Anst. des allg. österr. Apoth.-Ver. 1901/2, 12.

Mineralstoffe 0,195—0,327, Schwefelsäure als Kaliumsulfat berechnet 0,385—0,752; somit freie Schwefelsäure 0,033—0,317.

*Die Phosphorsäure und die Weine.* G. Paturet[1]) weist nach, daß der Weinstock eine verhältnismäßig geringe Menge Phosphorsäure aus dem Boden aufnimmt. Zwischen dem Phosphorsäuregehalt und der Qualität der Weine verschiedenen Ursprungs besteht ein Zusammenhang, dieselbe Beziehung besteht auch zwischen Weinen aus einer Gegend. Fast die ganze Menge der Phosphorsäure von Rotweinen stammt aus dem Safte der Trauben, in dem sich dieselbe hauptsächlich in Lösung befindet; die festen Bestandteile der Trauben, Kämme, Kerne, Schalen, geben an den Wein nur sehr geringe Mengen von Phosphorsäure ab, sie verlieren hiervon nur wenig während der Gärung, und diese geringe Menge dient zur Hefebildung. Die Haltbarkeit der Weine kann durch Phosphate erhöht werden: 1. durch Anwendung von Phosphaten bei der Gärung, 2. durch Änderungen bei der Weinbereitung, und zwar hauptsächlich durch längere Berührung der Treber mit dem gegorenen Wein und 3. durch Benutzung phosphorsäurehaltiger Düngemittel.

Die Frage, ob *Salpetersäure in normale Weine oder Moste* auf natürlichem Wege, durch Regen oder aus dem Boden, gelangen könne, ist nach L. Roesler[2]) durchaus zu verneinen. Bei zwei Versuchen, in denen Trauben auf übermäßig salpeterhaltigem Boden gezüchtet worden waren, enthielten die Weine zwar Salpetersäure, waren aber in Geruch und Geschmack anormal. Nach dem Verschneiden mit anderen Weinen ließen sich nur Spuren von Salpetersäure nachweisen.

*Über den Borsäuregehalt des Weines.* F. Schaffer[3]) hatte zwei Rotweine auf Borsäurezusatz zu untersuchen. Die Asche beider Weine gab Borsäurereaktion, es fiel aber auf, daß einer dieser Weine, der 9 Vol.-% Alkohol enthielt, in wenigen Tagen kamig war. Verf. bestimmte daher den Gehalt dieser und mehrerer anderer Weine an Borsäure quantitativ nach A. Hebebrand[4]). Der Borsäuregehalt schwankte in 28 Weinen zwischen 0,008 und 0,05 g $B(OH)_3$ im Liter. Diese Mengen lassen auf einen Zusatz von Borsäure zu den Weinen nicht schließen. Soll Borsäure konservierend wirken, so muß einem Weine mindestens 1 g pro Liter zugesetzt werden.

*Zur Prüfung von Rotwein auf Teerfarbstoffe* gibt B. Fischer[5]) einige bemerkenswerte Notizen. Ein im allgemeinen völlig normaler, ja gehaltreicher Wein gab bei der Prüfung auf Teerfarbstoffe nach Cazeneuve (Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd) ein deutlich rot gefärbtes Filtrat. Dies führte zunächst zu der Annahme, daß der Wein mit einem Teerfarbstoff nachgefärbt worden

---

1) Ann. agronom. 1902, 5; d. Chem.-Ztg. 1902, 42. 2) Rev. intern. falsif. 1902, 29. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 478.
4) Dies. Ber. 1902, 572. 5) Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Breslau 1901; d. Pharm. Ztg. 1902, 364.

sei. Diese Folgerung wurde indessen als unzutreffend erkannt. Die Rotfärbung des Filtrats trat nämlich nur dann ein, wenn die Reaktion genau mit denjenigen Mengen ausgeführt wurde, welche Windisch in seiner bekannten Anleitung zur Weinanalyse vorschreibt (0,2 g Quecksilberoxyd auf 10 ccm Wein). Wurde die Menge des angewendeten Quecksilberoxyds entsprechend erhöht, so fielen die Filtrate farblos aus. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. Durch die genannte Reaktion soll der Weinfarbstoff zerstört werden. Man wird hierzu bei tief gefärbten (farbstoffreichen) Weinen mehr Quecksilberoxyd verbrauchen als bei schwach gefärbten. Reicht also die Menge des zugesetzten Quecksilberoxyds zur Zerstörung des Weinfarbstoffes nicht aus, so wird man ein rot gefärbtes Filtrat erhalten, dessen Färbung aber von Weinfarbstoff herrührt. Verff. haben sich überzeugt, daß der Nachweis von Teerfarbstoffen im Weine nicht darunter leidet, wenn man einen erheblichen Überschuß von Quecksilberoxyd verwendet, und es dürfte sich empfehlen, in allen Fällen, in welchen man unter Verwendung der üblichen Mengen Quecksilberoxyd glaubt auf die Anwesenheit von Teerfarbstoffen schließen zu sollen, die Reaktion mit einem starken Überschuß von Quecksilberoxyd zu wiederholen.

*Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik für 1899;* von G. Sonntag[1]) (214 Weinuntersuchungen). Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, werden die Mindestwerte für den Gesamtgehalt an Extraktstoffen in keinem Falle, für den nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibenden Extraktrest in 11 Fällen, für den nach Abzug der freien Säuren verbleibenden Extraktrest in 8 Fällen, für den Gehalt an Mineralstoffen in 3 Fällen unterschritten. Der Gesamtgehalt an Extraktstoffen sinkt nur bis auf 1,790 g in 100 ccm Wein herab bei einem Wein aus dem Breisgau. Der geringste Gehalt an Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren beträgt 0,911 g in 100 ccm bei einem Elsässer Weißwein. Der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt ist am geringsten bei einem Elsässer Wein mit 0,871 g in 100 ccm. Von allen untersuchten Weinen besitzen nur 3 unterfränkische einen geringeren Gehalt an Mineralstoffen als 0,13 g in 100 ccm, der niedrigste Wert ist 0,122. Die geringste Menge freier Säure beträgt 0,430 g in 100 ccm bei einem Elsässer Wein.

*Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1900 aus den preußischen Weinbaugebieten;* von K. Windisch[2]).

*Studie über die Weine der Ebene von Chelieff;* von J. Sarthou[3]).

*Malagawein und Teneriffawein* hat J. v. Riel[4]) untersucht und dabei folgende Werte gefunden: 1. Für Malagawein: Alkohol 11,1—15,7 %, Extrakt 14,0—23,8 %, spez. Gew. 1,032—1,081;

1) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-A. 1901, XVIII, 354. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 49. 3) Journ. Pharm. Chim. 1901, 551; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1181.
4) Pharm. Weekbl. 1902, No. 46; d. Pharm. Ztg. 1902, 965.

diese Zahlen stellen die Schwankungen innerhalb 53 Untersuchungen dar. Teneriffawein, der in den indischen Besitzungen Hollands zur Darstellung offizineller Präparate, sowie als Arzneiwein Anwendung findet, zeigte bei 16 verschiedenen Untersuchungen folgende Zahlen: Alkohol 15,7—18 %. Extrakt 4,5—7,4 %, spez. Gew. 0,997—1,004.

*Weine aus Cephalonia* untersuchte Mansfeld[1]) und fand:

| | Mavrodaphne Malvasier | Cephalonia Sherry | Cephalonia Malvasier | Moskato | Korinthen-Auslese |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol Vol.-% | 16,640 | 18,340 | 15,550 | 14,290 | 14,820 |
| Extrakt (Gramm in 100 ccm) | 13,339 | 6,274 | 18,534 | 18,382 | 23,411 |
| Invertzucker (Gramm in 100 ccm) | 10,300 | 3,050 | 15.570 | 14,960 | 19,750 |
| Zuckerfreier Extrakt (Gramm in 100 ccm) | 3,039 | 3.223 | 2,964 | 3,422 | 3 661 |
| Asche (Gramm in 100 ccm) | 0,367 | 0,306 | 0,279 | 0.335 | 0,285 |
| Phosphorsäure (Gramm in 100 ccm) | 0,039 | 0,027 | 0,042 | 0.034 | 0,050 |
| Freie Säure (Gramm in 100 ccm) | 0,600 | 0,580 | 0,560 | 0.670 | 0,570 |
| Polarisation vor und nach der Inversion | — 6,1 | — 1.5 | — 7,4 | — 11,4 | — 10,5 |
| Kaliumsulfat | normal | normal | normal | normal | normal |

*Über sizilische Muskat- und Malvasiaweine*; von J. Boes[2]). Zu den fetten Dessertweinen, welche sich bei oft nur geringem Alkoholgehalt durch einen sehr bedeutenden Gehalt an Zucker und Extrakt auszeichnen, rechnet man auch die sizilischen Muskat- und Malvasierweine, die in ihrer chemischen Zusammensetzung große Ähnlichkeit besitzen. Verf. untersuchte Weine von verschiedenen Jahrgängen sowie aus verschiedenen Orten der Insel, um die wenigen Angaben in den Büchern zu vervollständigen. Als Mittel zahlreicher Analysen dürften folgende Zahlen bei beiden Weinen gelten: In 100 ccm Wein sind enthalten:

| | Muskatwein | Malvasiawein |
|---|---|---|
| Alkohol | 11,49 g | 12,27 g |
| Extrakt | 17,18 „ | 17,66 „ |
| Gesamtsäure | 0,6 „ | 0,57 „ |
| Dextrose | 13,81 „ | 13,63 „ |
| Asche | 0,357 „ | 0,324 „ |
| $P_2O_5$ | 0,0344 „ | 0,0422 „ |

Der Malvasiawein erhält nicht selten einen Zusatz von Weinsprit, um seine Haltbarkeit zu sichern. Es unterscheiden sich diese Durchschnittsanalysen von den vorhandenen besonders durch den höheren Gehalt an Phosphorsäure, ein wichtiger Anhaltspunkt bei der Beurteilung der Südweine.

Die *Analyse eines Natur-Griechenweines* gibt J. Boes[3]) an. Der Wein wurde von einer Missionsgesellschaft auf Santorin gezogen und ist also von hoher Zuverlässigkeit. Wegen der vulkanischen Natur der Weinlagen ist der Wein relativ reicher an Mineralstoffen wie die Weine der jonischen Inseln. 100 ccm enthielten 11,12 % Alkohol, 14,07 % Extrakt, 11,00 % Dextrose, 0,358 % Asche, 0,064 % $P_2O_5$ und 0,65 % Gesamtsäure. Er war

1) Ztschr. d. allg. österr. A.-V., 1902, 1157.
2) Pharm. Ztg. 1902, 131. 3) Ebenda 243.

von sehr guter kerniger Beschaffenheit mit feinem Gärgeschmack und dem echten Tokayer im Geschmacke sehr nahe stehend.

*Altmachen von alkoholischen Flüssigkeiten, insbesondere von Wein.* Während des Reifens von Wein verdunstet ein großer Teil Wasser, und die anderen Elemente reagieren dadurch, daß die Flüssigkeit konzentrierter wird, stärker auf einander. Hierdurch werden nach Ansicht des Erfinders diejenigen Wirkungen hervorgerufen, welche das Alter des Weines charakterisieren. Nach vorliegendem Verfahren sollen diese Wirkungen auf künstlichem Wege erreicht werden. Man läßt den Wein rasch in einer Atmosphäre verdunsten, aus der durch chemische Mittel, z. B. Chlorcalcium oder Natriumhydroxyd, die wässerigen Bestandteile absorbiert sind. Dabei verdunstet im wesentlichen nur das Wasser, während Alkohol, ätherische Öle und andere Bestandteile des Weines in diesem verbleiben. D. R.-P. 129755. F. Joison y O'Neale, Jerez de la Frontera.

*Über ein Verfahren der Konzentration von Wein* berichteten Baudouin und Schribaux [1]). Der Wein wird einer Destillation im luftverdünnten Raum bei niedriger Temperatur unterworfen. Der zuerst übergehende Anteil, welcher Alkohol und andere flüchtige Bestandteile enthält, wird gesammelt, ein Teil des dann überdestillierenden Wassers beseitigt und das erste Destillat mit dem Rückstand gemischt. Die Verff. haben einen Apparat für fortlaufenden Betrieb konstruiert. Mehrere Sorten Wein, welche auf diese Weise konzentriert waren, wurden von X. Rocques [2]) untersucht.

*Physikalische, chemische und praktische Ergebnisse der Weinkonzentration;* von F. Garrigou [3]). Bei der Konzentration geben nur völlig reine Weine tadellose Erzeugnisse und sollte man, um Verfälschungen nachzuweisen, vorher 10 Liter konzentrieren. Mit unreinem Weingeist versetzte Weine verraten sich durch eine große Menge schwerer Alkohole. Zugesetzte Weinsäure fällt als Tartrat aus. Bei Gegenwart von Gips wird konzentrierter Wein stark sauer und scheidet reichlich Gips und Kaliumsulfat aus. Der Zusatz von Schwefelsäure wird am Verbrennen des Extraktes erkannt.

*Zur Erkennung von Trockenbeerweinen* empfiehlt Holzmann [4]) den Wein mit Natronlauge zu neutralisieren. Bei Trockenbeerweinen tritt deutlicher Geruch nach Acetamid auf und ist es möglich, 20 % Trockenbeerwein in Naturwein zu erkennen.

*Die Untersuchung des „hygienischen Weines Vichy-Quina"*, der ein Auszug von Chinarinde, Cocablättern, Kolanüssen und Kakaobohnen mit spanischem Weine mit einem Zusatz von Vichy-Salz sein soll, hat nach Lorenz [5]) an einer aus Frankreich stammenden

1) Compt. rend. 1902, 263. 2) Ann. chim. analyt. 1902, 414; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1016. 3) Compt. rend. 1902, 407. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, No. 48. 5) Chem.-Ztg. 1902, 202.

Probe folgende Werte ergeben: 18 Gew.-% Alkohol, 16,074 Extrakt, 0,877 Glyzerin, 0,277 Asche, 0,4875 Gesamtsäure (als Weinsäure), 1,428 Zucker, 0,031 Stickstoff, 0,0378 Chinin, 0,012 Koffeïn, 0,006 Theobromin und Spuren Kokaïn. Der Wein scheint demnach ein Auszug von 5 g Chinarinde und je 1 g Kolanuß und Kakaobohnen auf 100 ccm Flüssigkeit zu sein. Der Gehalt an Vichy-Salz ist so gering, daß die Benennung wohl nur als Reklame aufzufassen ist.

*Ein Beitrag zur Kenntnis der Chemie des Apfelweines;* von A. H. Allen[1]).

*Beiträge zur Obstweinbereitung;* von E. Hotter[2]).

*Heidelbeerwein, ein natürlicher Eisenmanganwein;* von E. Ostermayer[3]). Im Verein mit A. Aumann ist es dem Verf. gelungen, einen an Eisenmangan besonders reichen Heidelbeerwein herzustellen und empfiehlt denselben für therapeutische Zwecke. Es kommen zwei Sorten von diesem Wein in den Handel unter dem Namen Sanguigenwein I und II und zwar I mit einem Gehalt von 0,35 Ferromangan (0,14 Eisenoxyd und 0,21 Manganoxyd) im Liter, und II mit 0,46 (0,16 Eisenoxd und 0,3 Manganoxyd) Ferromangan im Liter.

*Malzweine.* Die Lösung der Aufgabe, aus Malzwürze Wein herzustellen, ist besonders Sauer gelungen. Die Produkte desselben sind unter der Bezeichnung „Maltonweine" im Handel und haben in Ärztekreisen großen und berechtigten Anklang gefunden. Diese nach dem patentierten Sauerschen Verfahren hergestellten Malzweine haben aber den Nachteil, daß die Malzwürze, damit ein natürlicher Geschmack erzielt, sodann damit ein Ersatz für die Fruchtsäuren des Traubenweines auf natürlichem Wege gewonnen wird, einer Milchsäuregärung unterworfen wird. Die produzierte Milchsäure ist aber als Ersatz für Fruchtsäuren durchaus ungeeignet. Wunsche[4]) ist nun ein Verfahren patentiert worden (D. R.-P. No. 118085), nach dem es gelingt, durch die Art der Hefegärung auf natürlichem Wege Säure und Bouquetstoffe zu erzeugen, die, in richtiger Harmonie vereinigt, an Feinheit des Geschmackes nichts zu wünschen übrig lassen. Zur Ausführung des Verfahrens sind nachstehende Operationen nötig: 1. Die Züchtung von Weinhefen und fruchtätherbildenden Hefen. 2. Die Herstellung und Inversion einer mit Rohrzucker versetzten Malzextraktlösung. 3. Die Herstellung und Behandlung einer Malzwürze des „Malzmostes". 4. Die Erzeugung der Weinblume in der Malzwürze mit Hilfe kultivierter, von Zeit zu Zeit zugesetzter Weinhefe. 5. Die Vergärung der Malzwürze. 6. Die Warmlagerung des Jungweines. Die so hergestellten Malzweine vereinigen in sich die nährende Wirkung der extraktreichen Malzbiere und die anregende und kräftigende Wirkung der Traubenweine, sind aber

1) Analyst 1902, 183; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1176. 2) Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902, 333; Zeitschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1013. 3) Pharm. Ztg. 1902, 316. 4) Der Chemiker 1901, 27.

erheblich billiger als die wirklichen Traubenweine von gleicher Güte.

*Ein Weinpulver* zur Herstellung von Kunstwein untersuchte H. Svoboda[1]). Das Pulver stammte aus einem „Laboratorio" in Mailand, bestand aus getrockneten Pflanzenteilen, einem Teerfarbstoff und Weinsteinpulver, die ungleichmäßig gemischt und parfümiert waren. Die Pflanzenteile bestanden vorwiegend aus Johannisbrot, Hollunderblüten und Blättern. Der Farbstoff war Methylorange. Das Pulver enthielt 11,56 % Wasser, 15,80 % Asche, 4,38 % Rohfett, 12,36 % Rohproteïn, 12,70 % Rohfaser und 43,20 % sonstige N-freie Extraktivstoffe.

## Spirituosen.

Die Frage: *Wann ist ein Getränk als alkoholfrei zu bezeichnen?* läßt es Conne[2]) als wünschenswert erscheinen, bezüglich der Beurteilung alkoholfreier Getränke in dieser Hinsicht Normen aufzustellen. Der Verein schweizerischer analytischer Chemiker beschloß folgendes: 1. Ein Getränk ist im praktischen Sinne als alkoholfrei zu bezeichnen, wenn das spezifische Gewicht des nach der Methode der Alkoholbestimmung erhaltenen Destillates nicht unter 0,9992 liegt. 2. Zur Verschärfung der Bestimmung werden von 250 ccm des Objektes genau 50 ccm abdestilliert und davon das spezifische Gewicht bestimmt, das in diesem Falle nicht weniger als 0,9963 betragen darf.

*Zur Bestimmung des Alkohols in Tinkturen, Likören, Kognaks u. s. w.* wurde von O. Schmatolla[3]) die von Hager früher angegebene Differenzmethode wegen ihrer Einfachheit aufs neue zur Anwendung empfohlen. An diese Arbeit knüpfte F. Hasse[4]) einige theoretische Berichtigungen, die wiederum eine Entgegnung von O. Schmatolla[5]) sowie von F. Levy[6]) zur Folge hatten. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

*Beitrag zur Prüfung weingeistiger Flüssigkeiten auf Methylalkohol*; von N. Schoorl[7]). Verf. macht darauf aufmerksam, daß die von Habermann und Oesterreicher[8]) unter dem gleichen Titel veröffentlichte Arbeit einen Irrtum enthalte. Die Ansicht, das Kaliumpermanganat werde durch reinen Methylalkohol schneller reduziert als durch Äthylalkohol, so daß die Farbenänderungen beim Methylalkohol schneller auftreten als beim Äthylalkohol, sei nicht richtig. Die Ursachen der schnellen Oxydation sind die Begleiter des Methylalkohols (Aceton, Methylacetat, Allylalkohol) und Habermann und Oesterreicher haben nach Ansicht des Verf.s nicht mit reinem Methylalkohol, sondern mit einem Spuren von Aceton enthaltenden Handelsprodukt gearbeitet. Um Methylalkohol auch in kleinen Mengen im Äthylalkohol nachzuweisen, empfiehlt Verf. zwei nicht sehr einfache, aber zuverlässige Methoden, nämlich die von Riche-Bardy[9]) und diejenige von Trillat-Wolf[10]).

*Über den Verunreinigungs-Koeffizienten der Branntweine;* von A. C. Pereira[11]). Nach zahlreichen im städtischen Laboratorium

---

1) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 338. 2) Chem.-Ztg. 1902, 977. 3) Apoth.-Ztg. 1902, 44. 4) Pharm. Ztg. 1902, 846. 5) Ebenda 877. 6) Ebenda. 7) Zeitschr. analyt. Chem. 1902, 426. 8) Dies. Ber. 1901, 595. 9) Compt. rend. 80, 1076 u. 72, 768. 10) Dies. Ber. 1899, 653 u. 654. 11) Bull. Soc. Chim. Paris 1902, 555.

in Paris ausgeführten Untersuchungen beträgt der Verunreinigungskoeffizient (= der Summe von Säure, Aldehyden, Furfurol, Estern, höheren Alkoholen in 100 g absolutem Alkohol) für Sprit 0,0176, für Branntweine aus Wein 0,5184 im Mittel und selten unter 0,3. Nach Lusson ist 0,34 die Grenzzahl. Rocques hat dagegen niedrigere Zahlen gefunden und auch der Verf. hat bei der Untersuchung von 27 Proben portugiesischer Branntweine authentischer Herkunft 9 gefunden, deren nach den Angaben von Girard, Rocques und Mohler ermittelter Verunreinigungskoeffizient zwischen 0,1483 und 0,2822 g lag.

*Beschleunigung des Reifens und Alterns von Spirituosen*[1]. Nach dem D. R.-P. 129225 und einem australischen Patent kann man Spirituosen ohne Zusatz von Chemikalien künstlich altern und reifen in der Weise, daß man die alkoholischen Flüssigkeiten in eichenen Holzgefäßen der Wirkung einer warmen Atmosphäre, die ganz oder teilweise mit Feuchtigkeit gesättigt ist, aussetzt. Ein Rohsprit, welcher vier Monate lang bei einer Temperatur zwischen 27 und 33 ° C. in einer derartigen Atmosphäre gesättigt ist, kann dadurch derartig gereift werden, daß er für mehrere Jahre alt von Sachverständigen gehalten wird. Das Verfahren soll auch den Vorteil haben, daß das sonst eintretende Schwinden der alkoholischen Flüssigkeiten beim Lagern vermieden wird.

*Der verzögernde Einfluß von Aldehyden auf die Reife geistiger Getränke*; von J. T. Hewitt[2]. Unter den in geistigen Getränken vorkommenden Aldehyden ist namentlich das durch Zersetzung von Kohlehydraten insbesondere auch im Whisky vorkommende Furfurol wegen seiner außerordentlich schädlichen physiologischen Wirkungen nicht unbedenklich. Die bei der Einwirkung von Furfurol auf Anilinacetat auftretende Rotfärbung benutzte Verf. zur kolorimetrischen Bestimmung desselben. Nach den Untersuchungen Verf.s beruht die beim Lagern der Trinkbranntweine auftretende Verbesserung derselben namentlich auf der Verdunstung der Aldehyde und empfiehlt Verf. aus diesem Grunde die Entfernung derselben auf chemischem Wege und schlägt als hierfür geeignetes Reagens das phenylhydrazinsulfosaure Natrium vor.

*Zur Bestimmung des Aethylalkohols im Fuselöl* verfahren O. Saare und H. Hanow[3]) folgendermaßen: 50 ccm Fuselöl werden im Scheidetrichter mit 100 ccm der amtlich vorgeschriebenen Chlorcalciumlösung ausgeschüttelt und nach Ablassen des letzteren noch zweimal mit je 50 ccm der Lösung nachgewaschen. Von den vereinigten Ausschüttelungen werden 100 ccm abdestilliert und das spez. Gewicht des Destillates pyknometrisch bestimmt.

*Zichorienspiritus*: von H. Lange[4]. Im Mittel enthalten die Zichorienwurzel 24 % stickstofffreie Extraktstoffe einschl. Zucker, die sich sämtlich in Zucker überführen lassen sollen. Es ist nicht angegeben, inwieweit derartige Maischen vergärbar sind und läßt sich auf Grund der 24 % Kohlehydrate eine Ausbeuteberechnung nicht gut anstellen. Nimmt man den günstigsten Fall an, daß nämlich alle Kohlehydrate nach Art der Stärke vergärbar sind, sich bei einer Ernte von 450 Ctr. Zichorienwurzel pro Hektar eine Ausbeute von 32,4 hl Spiritus ergeben, gegenüber 400 Ctr. Kartoffeln und 24 hl Spiritus. Der Zichorienspiritus soll von sehr reinem

---

1) Neueste Erfind. u. Erfahr. 1902, 363. 2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 96. 3) Zeitschr. Spiritusindustrie 1902, 68. 4) Ebenda 1901, 330.

Geschmack und von eigenartigem, sehr angenehmen Aroma sein. Alle diese Vorteile werden aber durch den Umstand aufgewogen, daß die Zichorie erheblich höhere Anforderungen an den Boden stellt.

*Die Analyse von Absynth* nimmt Hubert[1]) auf folgende Weise vor: 200 ccm Absynth werden mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das Destillat vollkommen klar übergeht. Die ätherischen Öle gehen dabei vollständig ins Destillat über. Der Rückstand wird zur Sirupdicke eingedampft und mit Chloroform erschöpft. Der Rückstand des Chloroformauszuges wird als Harz gewogen. Er soll nicht mehr als 0,5 g in 1 l betragen. Bei größerem Werte hat man es weiter prüfen. Zur Bestimmung der ätherischen Öle wird das Destillat mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt und die Petrolätherauszüge in einem gewogenen Kristallisationsgefäße vereinigt, unter einer Glocke in einem Strome trockener Kohlensäure abdestilliert und gewogen. Zur Prüfung auf fremden Farbstoff werden 20 ccm Absynth auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mehrmals mit je 5 ccm Chloroform ausgezogen, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen. Ist die Lösung farblos oder nur schwach gelb gefärbt, so ist eine künstliche Färbung nicht vorhanden.

*Chanschin*, ein chinesisches Nationalgetränk, hat nach Butjagin[2]) folgende Zusammensetzung: Alkohol 52 Vol.-%, Fuselöl 0,2288 %, fester Rückstand 0,2022 %, davon organische Stoffe 0,124, spezifisches Gewicht 0,9307. Zur Neutralisation der vorhandenen Säure wurden auf 100 ccm des Branntweins 4,14 ccm $^{1}/_{10}$-Normal-Natronlauge verbraucht. Qualitativ wurden noch nachgewiesen Aldehyd, Pyridin (etwa 1 T. in 800 bis 1000 T.) und Furfurol. Der Chanschin wird vorzugsweise aus Sorghum vulgare, aber auch aus Reis, Gerste hergestellt, und zwar fabrikmäßig wie als Hausindustrie. Die Wirkung ist gewissermaßen zweimal berauschend; denn nach dem Genusse größerer Mengen stellt sich Trunkenheit ein, die in heftigem Durste endet. Wird dieser durch Trinken von Wasser befriedigt, so tritt eine zweite Trunkenheit ein.

*Einige Kognakanalysen* veröffentlichte Fr. Freyer[3]).

*Beurteilung von Kognak vermittels des Nachweises von Cholin.* Nach Struve[4]) beweist die Gegenwart von Cholin in einem Kognak, daß kein reines Weindestillat, sondern unbedingt ein Façonkognak vorliege. Zum Nachweise von Cholin werden 50 ccm Kognak nach dem Abdestillieren des Alkohols in einer Porzellanschale unter Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einige Augenblicke digeriert, worauf unter Zusatz eines Überschusses von zerfallenem Ätzkalk oder von Bleioxyd zur Trockne verdampft wird. Den Rückstand zieht man mit 97%igem Alkohol aus und verdunstet den meist farblosen Auszug, wobei in der Regel ein sehr unbedeutender, gelblich gefärbter Rückstand hinterbleibt. Letzteren löst man in einigen Tropfen Wasser und verdampft von dieser Lösung eine kleine Probe auf einem Objektglase bei 100° zur Trockne. Man erhält einen weißen, unbedeutenden und meistens nicht kristallinischen Rückstand. Hat man Bleioxyd benutzt,

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep 309. 2) Ebenda 1902, Rep. 85.
3) Zeitschr. landw. Versuchsw. 1902, 1266; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 472. 4) Ztschr. anal. Chem. 1902, 284.

so sind in dem Rückstande weiße Kristalle von Chlorblei vorhanden. Gibt man nun zu dem Rückstande auf dem Objektträger einen Tropfen der Florenceschen Jodlösung, so erscheinen bei Gegenwart von Cholin nach wenigen Augenblicken die charakteristischen Jodcholinkristalle. M. Mansfeld [1]) scheint die Strevesche Cholinprobe prinzipiell unrichtig zu sein. Bekanntlich werden selbst die feinsten Kognaksorten mit gewissen Zusätzen (wie z. B. Suc des raisins) versehen, die nach Mansfeld Cholin enthalten. Es wäre ganz falsch, deshalb einen solchen Kognak als Façonware zu bezeichnen.

*Über den Eierkognak;* von J. Boes [2]). Neben den Eigelbkonserven dürfte wohl der sogenannte Advokaat, wie in Holland der Eierkognak landläufig heißt, eine der beliebtesten Dauerformen sein zur Verwendung des Eigelbes als Genuß- und Stärkungsmittel. Auf Grund zahlreicher Analysen dürften die Durchschnittswerte für holländischen Advokaat folgende sein. Der Alkohol schwankt je nach der verwendeten alkoholischen Flüssigkeit. Die Darstellung wird besonders in der Provinz Gelderland betrieben.

| | Holländischer Advokaat | W. Deutsches Präparat |
|---|---|---|
| Trockensubstanz . . . . . . . | 28,29—32,97 % | 41,27 % |
| Lecitinphosphorsäure . . . . . | 0,218—0,247 „ | 0,178 „ |
| Gesamt-Phosphorsäure als $P_2O_5$ . . | 0,224—0,259 „ | 0,195 „ |
| Asche . . . . . . . . . . . . | 0,376—0,368 „ | 0,365 „ |

Die niederländischen Präparate waren meist von dickerer Konsistenz und durch geringen Farbzusatz nicht so bleich wie die deutschen Fabrikate, die meist ohne Farbzusatz ein bleicheres Aussehen besaßen.

Eine *Fälschung des Eierkognaks* beobachtete A. Kickton [3]). Der Eierkognak hatte eine auffallend schöne gelbe Farbe, die durch Lutein bewirkt war. Bei annähernd normalem Stickstoffgehalt enthielt der Eierkognak auffallend wenig Fett und einen verhältnismäßig hohen Phosphorsäuregehalt. Hühnereiweiß konnte aus letzterem Grunde nicht in Frage kommen und vermutete Verf. eine Fälschung mit kondensierter Magermilch.

*Über die alkoholische Gärung des indischen Feigenmostes;* von C. Ulpiani und L. Sarcoli [4]).

*Zuckerrohrextrakt zur Rumbereitung* ist nach Mansfeld [5]) ein Kunstprodukt aus Essigäther, einem Teerfarbstoff (Rumbraun), Spiritus und Zucker.

*Zur Untersuchung von Trester- und Zwetschenbranntwein;* von A. Zega [6]).

*Die Chemie des Whisky;* von Philipp Schidrowitz [7]).

1) Ztschr. allg. österr. Apoth.-V. 1902, 1123. 2) Pharm. Ztg. 1902, 482. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 554. 4) Gaz. chim. Ital. 1901, II, 395. 5) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1902, 1123. 6) Chem.-Ztg. 1901, 793. 7) Journ. Soc. Chem. Industr. 1902, 814; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 474.

## Hefe.

*Ueber den physiologischen Zustand der Hefe und seine Bedeutung für die Gärungsgewerbe:* von Delbrück[1]. Es ist bekannt, daß die Gärkraft ein und derselben Heferasse häufig wechselt. Der Grund für diese Verschiedenheit beruht auf dem physiologischen Zustand der Hefe. So werden aus dickem eingemaischten Hefegut kräftige, kernige Hefezellen gewonnen, während aus dünnen Maischen geile Hefen gezüchtet werden, die nachher Ursache der Schaumgärung werden. Von großem Einfluß ist die Ernährung auf den physiologischen Zustand der Hefe, so werden durch reichliche Eiweißernährung an Eiweiß reiche Hefen gezüchtet, durch Lüftung findet eine starke Vermehrung von Hefezellen statt, die dann aber entsprechend eiweißärmer sind. Chemische Reizmittel verringern durchweg die Vermehrung der Zellen, geben aber sehr kräftige Hefen. Für die Gärungsgewebe ist die Hefe mit höchstem Zymasegehalt die beste. Außer der Zymase befinden sich noch weitere Enzyme in der Hefe, die Oxydase, die Diastase, die Peptase und die Lipase. Den letzten drei Enzymen fällt die Ernährung der Hefenzelle zu, die Diastase hat die Kohlenhydrate der Hefe verdaulich zu machen, die Peptase die Eiweißstoffe und die Lipase die Fette. Die anderen beiden Enzyme, die Oxydase und die Zymase, sind die Kraftenzyme des Hefenorganismus, sie sind die Erzeuger der Energie der Hefe. Die Zymase spielt die Rolle eines Kampfenzyms, indem sie durch Spaltung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol die Hefe gegen andere, ihr schädliche Organismen schützt; da die Zymase selbst noch in abgestorbenen Hefezellen wirksam bleibt, bilden sogar die toten Hefezellen noch einen Schutz für die überlebenden. Es wurde nun beobachtet, daß frisch abgepreßte Hefe nach kalter Lagerung an Zymase zunahm, während die Zymase bei warmer Lagerung abnahm und die Peptase zunahm. Letzteres machte sich durch Weichwerden der Hefe bemerkbar. Bei reichlicher Ernährung bildet die Hefe viel Zymase, im Hungerzustande muß die Peptase für die Ernährung sorgen, sie beginnt, die Eiweißstoffe zu verarbeiten, verschont aber von diesen auch nicht die Zymase, greift endlich selbst das Protoplasma der Zelle an und bewirkt so schließlich das Absterben der Zelle. Den richtigen Kampf der Enzyme der Hefe in den verschiedenen Gärungsgebieten zu leiten, das wird die Kunst sein.

*Eine neue Saccharomyces-Art, Saccharomyces Saturnus,* beschrieb Klöcker[2]. Sie schließt sich eng an Anomalus an, zeichnet sich aber durch die Form ihrer Sporen aus, die eine flachgedrückte Kugel, in der Mitte von einer Leiste umgeben, darstellen und so dem Planeten Saturnus ähneln. Die Art fand sich in Erdproben vom Himalaya. Gleich zu Beginn der Gärung bildet sie eine graue Haut an der Oberfläche der Flüssigkeit und entwickelt starken Fruchtäthergeruch, ungefähr wie Birnenäther. Die Zellen sind 4,5 bis 6 $\mu$ im Durchmesser, öfters kugelrund oder oval, selten langgestreckt. Die Sporen bilden sich in ziemlicher Menge auf dem Gypsblock bei 25° C. innerhalb drei Tagen, aber auch auf Würzegelatine. In Würze wird Gärung hervorgerufen, in Hefewasser gelöste Saccharose wird invertiert und vergoren.

*Um Hefe gegen Infektion widerstandsfähiger zu machen,* setzt man nach dem D. R.-P. Nr. 127355[3]) dem Hefengute außer Milchsäure noch mindestens 5 % der zugesetzten Milchsäure einer flüchtigen Fettsäure hinzu. Nach Versuchen kann man der Milchsäure ohne Schaden bis 30 % Buttersäure zusetzen.

*Stärkenachweis in gemischter Hefe.* Die Inversionsmethode

1) Chem.-Ztg. 1902, 201. 2) Ebenda 54. 3) Ebenda 1901, 1165.

— Behandlung der Hefe mit Salzsäure und Bestimmung der Dextrose nach Fehling — liefert nach H. Lange[1]) keine zuverlässigen Ergebnisse, weil mittels derselben auch in stärkefreien Hefen beträchtliche Werte als Stärke gefunden werden, die aus den in der Hefe vorhandenen Kohlenhydraten stammen. Gute und technisch hinreichend genaue Zahlen erhält man durch wiederholtes Abschlämmen der spezifisch leichteren Hefe von der mit Wasser angeriebenen Mischhefe und Bestimmung der zurückbleibenden Stärke als trockene Stärke.

*Das Amylometer* ist ein von Neumann-Wender[2]) konstruierter Apparat, zur Bestimmung der Stärke in Hefe. Es besteht aus einer kleinen Handzentrifuge mit 2 Metallhülsen, in welche die Amylometerröhrchen, d. h. Sedimentiergläschen, die an einem Ende ausgezogen und mit einer Skala versehen sind, eingesetzt werden. Die Röhrchen sind so kalibriert, daß sie eine direkte Ablesung des Stärkegehaltes in Prozenten gestatten, und zwar bezogen auf Kartoffelstärke mit 20 % Wasser. Zur Ausführung der Bestimmung werden 1—2 g Hefe abgewogen, in einem Mischzylinder mit 10 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Jodlösung versetzt, gut durchgerührt und mittels eines Glasstabes gleichmäßig vermischt. Nach erfolgtem Durchschütteln bringt man die Mischung in das Amylometerröhrchen, spült die Mischeprouvette mit 5 ccm Wasser nach und zentrifugiert gleichmäßig 3 Minuten. Man kann die schwarzblaue Jodstärkeschicht direkt ablesen. Der Apparat gibt auch in der Hand des Laien brauchbare Resultate.

*Bestimmung des Kartoffelmehls in Hefe.* A. Hebebrand[3]) gibt das nachstehend angeführte neue Verfahren zur Bestimmung des Kartoffelmehles in Hefe an. 0,5 bis 1 g Substanz werden mit 20 ccm Sodalösung (mit 7 % wasserfreier Soda) angerieben, das Gemisch wird in ein Kelchglas gegeben und eine Minute lang Chlor eingeleitet. Das Chlor wird aus Chlorkalkwürfeln entwickelt und der Chlorstrom so geregelt, daß in der Sekunde etwa 4—5 Blasen die Waschflasche durchstreichen. Nach Unterbrechung des Chlorstromes wird die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser bis zum Rande des ungefähr 150 ccm fassenden Kelchglases angefüllt, eine halbe Stunde lang stehen gelassen und dann von dem Bodensatz vorsichtig abgegossen. Letzterer wird darauf mit destilliertem Wasser aufgerührt und das gefüllte Kelchglas wiederum eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Das Abgießen und Auffüllen wird noch mehrere Male wiederholt. Der Bodensatz wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und nach einander mit Alkohol, Äther, Petroläther behandelt. Nach einstündigem Stehen stellt die Stärke ein rein weißes Pulver dar. Handelt es sich um den selten vorkommenden Zusatz von Weizenmehl zur Hefe, so muß das mit Chlor behandelte Gemisch von Weizenmehl und Sodalösung längere Zeit stehen bleiben, da sich die Weizenkörner nur sehr langsam absetzen. Läßt man nach jedesmaligem Auffüllen zwei Stunden absetzen, so erhält man schließlich etwa 60 % des Weizenmehles als Rückstand, was bei der Bestimmung zu Grunde zu legen ist.

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 197. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 1039.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 58.

*Zur Bestimmung der Stärke in Preßhefe* wendet auch Kusserow[1]) ein Verfahren an, welches darauf beruht, die spezifisch leichtere Hefe von der schwereren Stärke durch Abschlämmen zu entfernen und die getrocknete Stärke zu wägen. 3 g der mit 10 % Kartoffelmehl von bekanntem Wassergehalte vermischten Hefe wurden in einem Glaszylinder mit 500 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit soviel Jodlösung versetzt, daß das Wasser gelb gefärbt war. Nachdem sich die blaue Jodstärke schnell abgesetzt hatte, wurde das überstehende Wasser behutsam abgegossen und der Bodensatz mit frischem Wasser aufgerührt. Nach dreimaligem Abschlämmen war das Wasser klar und Hefezellen waren darin nicht nachweisbar. Die blaue Jodstärke wurde nun durch Natriumthiosulfat entfärbt, auf einem gewogenen Filter gesammelt und fünfmal mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen; das Filter mit der Stärke wurde dann eine Stunde bei 50° C. und vier Stunden bei 120° C. getrocknet und gewogen. Es wurden 0,275 g erhalten und da die angewandte Stärke 17,28 % Wasser enthalten hatte, so betrug die Menge der gefundenen Stärke 0,32 g, während 0,3 g angewendet waren. Diese Methode ist auch vom Laien leicht auszuführen. Verfasser empfiehlt dann von 10 g die Trockensubstanz und aus 20 g die Stärke in der beschriebenen Weise zu bestimmen. Zur Berechnung zieht man die Stärketrockensubstanz von der Gesamttrockensubstanz ab, und erhält die Hefetrockensubstanz h, welche auf normale Hefe mit einem Wassergehalte von 74 % umgerechnet wird, durch die Formel $x = \frac{100\,h}{26}$. Die erhaltenen Resultate sollen um weniger als 1 % von der Wirklichkeit abweichen.

*Ueber das Vorkommen von Glykogen bei Brennereihefen, Preßhefen und obergärigen Brauereihefen;* von W. Henneberg[2]).

*Bestimmung der Gesamtweinsäure in den Hefen und dem Weinstein;* von A. Hubert[3]). Die z. Z. allgemein übliche Goldenberg-Geraumontsche Methode ist nach Ansicht des Verfassers derart zu modifizieren, daß 1. das Verfahren allgemein, d. h. ohne weiteres sowohl für Hefen, als auch für Weinstein anwendbar und 2. die Korrektur unabhängig von der Herkunft des Weinsteinmaterials eine dem unlöslichen Rückstande proportionale wird. Die erstere Forderung ist erfüllt, wenn man stets die gleiche Menge Material (6 g) in Arbeit nimmt und einen 200 ccm-Kolben verwendet, die zweite, wenn man das durch den unlöslichen Rückstand eingenommene Volum mißt und diesen Wert in entsprechender Weise von dem gefundenen Gehalt in Abzug bringt. — Man verfährt in der Weise, daß man die salzsaure Lösung der Hefe, bezw. des Weinsteins in einen graduierten 200 ccm-Zylinder filtriert. Das hierzu zu benutzende Faltenfilter von 10 cm Durchmesser hält

1) Chem.-Ztg. 1902, 545. 2) Zeitschr. Spiritus-Ind. 1902, 378. 388. 398. 410 u. 420 und Wochenschr. Brauerei 1902, 781; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 699. 3) Monit. scient. 16, I, 19.

1 ccm Flüssigkeit zurück. Die Differenz zwischen 200 ccm und dem Volumen des Filtrats würde das Volumen des unlöslichen Rückstandes anzeigen, wenn dieser nicht auch noch Flüssigkeit zurückhielte und zwar ist hierfür, wie die diesbezüglichen Versuche ergeben haben, ziemlich genau die Hälfte der erwähnten Differenz in Anschlag zu bringen. Es folgt hieraus, daß man, wenn A das Volumen des Filtrats + 1 ccm und B der scheinbare Weinsäuregehalt ist, der wahre Prozentgehalt

$$\frac{A + \left(\frac{200 - A}{2}\right)}{200} \times B$$

sein wird. Die vom Verfasser empfohlene Arbeitsweise ist die folgende: Man schüttelt 6 g des pulverisierten Materials 1 Stunde lang in einem 200 ccm-Kolben mit 40 ccm 25%iger Salzsäure auf der Schüttelmaschine, füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in einen 200 ccm-Zylinder, bezw, in einen 200 ccm-Kolben mit graduiertem Hals. Man notiert das Volumen des Filtrats, hebt 50 ccm desselben heraus und läßt diese langsam in ein 200 ccm-Becherglas fließen, welches 10 ccm 36%iger $K_2CO_3$-Lösung enthält, kocht 15 Minuten, filtriert heiß durch ein Schnellfilter (Schleicher & Schüll No. 589) von 9 cm Durchmesser in eine Porzellanschale und wäscht Filter und Becherglas bis zur neutralen Reaktion nach. Hierauf dampft man das Filtrat in der Porzellanschale auf 10 ccm ein, versetzt die Flüssigkeit noch heiß mit 3 ccm Eisessig und unter fortwährendem Rühren mit 100 ccm 95%igem Alkohol, saugt den Niederschlag nach 1/2 Stunde ab und wäscht mit 95%igem Alkohol bis zur neutralen Reaktion nach, d. h. bis Lackmuspapier auch nach dem Trocknen nicht mehr gerötet wird. Zum Absaugen benutzt man zweckmäßig ein Schnellfilter No. 589 (Schleicher & Schüll) und ersetzt den Platinkonus durch ein gehärtetes Filter No. 575. Den Filterinhalt löst man schließlich lege artis in siedendem Wasser und titriert die Lösung in Gegenwart von Phenolphthaleïn mit 1/2 Normal-Natronlauge. Zur annähernden Bestimmung des Weinsäuregehalts benutzt Verfasser ein von ihm konstruiertes Tartrimeter, eine am unteren Ende verjüngte Röhre, die 2 verschiedene Graduierungen besitzt. An dem weiteren Teil der Röhre befinden sich 6 Teilstriche von 50 ccm bis 100 ccm, an dem engen Teil dagegen 50. Die Marke 50 wird durch das Experiment ermittelt und der Rest der Röhre sodann in 50 gleiche Teile geteilt. Man bringt 20 g des fein gepulverten Materials mit 50 ccm Wasser in einen 200 ccm-Kolben, setzt 30 ccm Salzsäure zu, digeriert unter häufigem Schütteln eine Stunde lang, füllt bis zur Marke auf und filtriert. Mit dem Filtrat füllt man das Tartrimeter bis zur 50 ccm-Marke, füllt mit gesättigter Calciumacetatlösung bis zur Marke 60 ccm, schüttelt einige Sekunden lang, gibt weitere 10 ccm der Calciumacetatlösung hinzu, schüttelt wieder und fährt in dieser Weise fort, bis die Marke 100 ccm erreicht

ist. Man läßt absetzen und liest an der Graduierung im engen Teil der Röhre mit der Höhe des Niederschlages direkt den Weinsäuregehalt ab.

*Ueber die Reduktionswirkungen der Hefe und des Hefepreßsaftes sowie der Bakterien*; von M. Hahn[1]).

*Die Wirkung von Furfurol auf Hefe* ist nach den Untersuchungen von Will[2]) eine entwicklungs- und gärungshemmende, jedoch erst in Konzentrationen, wie sie in der Praxis in der Bierwürze nicht vorkommen. Das Furfurol ist ein normaler Bestandteil der aromatischen gerösteten Malze und kommt aus ihnen auch in die Würze, jedoch kaum in größeren Konzentrationen als 1 : 100000, während Verfasser zu seinen Versuchen Konzentrationen von 0,015—0,5 Vol.-% in 1—2%iger Bierwürze verwandte. Die früher gemachte Beobachtung, daß die Hefe das Furfurol bei der Gärung zerstört, konnte bestätigt werden.

*Am Blauwerden der Hefe* ist nach H. Lange[3]) das Eisen aus den Apparaten oder dem benutzten Wasser stark beteiligt. Vornehmlich kommen hierbei die Proteïnmetallverbindungen in Betracht. Die Analyse einer solchen ergab 28,09 % Trockensubstanz mit 2,01 % Asche. In der Asche wurden bestimmt: $SiO_2$ = 1,92 %, $Cu_2S$ = 17,19 %, $Fe_2O_3$ = 56,67 %; N in der absoluten Trockensubstanz = 11,6 %, entsprechend 72,8 % Proteïn.

Zur *Herstellung von Dauerhefe* wird zur Abtötung der Hefezellen, ohne daß die Zymase zerstört wird, die Hefe nach Albert in ein Gemisch von Alkohol und Äther eingetragen; nach neueren Untersuchungen von Albert, Buchner und Rapp[4]) ist es empfehlenswerter, die unter einem Drucke von 50 bis 100 Atm. abgepreßte und zu grobem Pulver zerriebene Hefe mit Aceton zu behandeln. Die Acetondauerhefe stellt ein fast weißes, staubtrockenes Pulver dar, dessen Geschmack intensiv an Hefe erinnert. Sie enthält 5,5 % Wasser; die Ausbeute beträgt 30—32 % vom Gewichte der entwässerten Hefe. Bei einer Vergleichung der Gärkraft der nach den beiden Verfahren hergestellten Dauerhefen ergab sich eine bedeutende Überlegenheit des Acetonverfahrens. Diese wird wohl verursacht durch die schädliche Wirkung des Alkohols auf die Zymase und durch den Umstand, daß die Gärung mit Acetondauerhefe viel rascher einsetzt als mit Alkohol-Ätherdauerhefe.

*Dauerhefepräparate des Handels.* Nachdem der therapeutische Wert der Hefe bei Furunkulose, Verstopfungen, Katarrhen der Vagina vielseitig gewürdigt und der Gebrauch derselben bei vielen anderen Krankheiten, wie Anthrax, Diabetes und Krebs empfohlen wurde, war es naturgemäß, daß mehrere derartige Handelspräparate erschienen. Hefe läßt sich selbst im Eisschrank nur kurze Zeit aufbewahren, die Herstellung von Dauerhefepräparaten hat daher große Vorzüge. Bekanntlich beruht der therapeutische Wert der Hefe nicht direkt auf den Lebensvorgängen derselben, sondern nach Arbeiten von E. Buchner auf einem abtrennbaren Enzym, der Zymase. Für die therapeutische Verwendung der Hefe ist über-

1) Münch. med. Wochenschr. 1902, No. 14. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 44. 3) Ebenda 197. 4) Ebenda 203.

haupt das Vorhandensein lebender Hefezellen in einem Hefepräparat keineswegs wünschenswert, es können bei der Einnahme derselben leicht Verdauungsstörungen eintreten. Derartige Präparate sind besonders auch schädlich, wenn es sich um innerliche Ausspülungen handelt, wie in der Gynäkologie. Rapp [1]) hat sich der Mühe unterzogen, einige der im Handel vorkommenden Dauerpräparate auf ihren Wassergehalt, Gärkraft, ihren Keimgehalt und ihre Verdauungskraft und bakterizide Wirkung zu untersuchen, und zwar: 1. Furonculine oder trockenes Bierhefeextrakt. 2. Levure de Bière Sécurité, dargestellt von der Société anonyme „Sécurité" in Tirlemont (Belgien). 3. Bierhefetabletten nach Prof. Dr. Roos in Freiburg i. B. 4. Hefetabletten von einer Münchner Firma bezogen. 5. Sterile Aceton-Dauerhefe (Zymin) hergestellt von Anton Schroder, München, Landwehrstraße 45. Letzteres Präparat hatte vor den übrigen gewisse Vorzüge, besonders auch wegen seiner bakteriziden Wirkung. Einige kurze Worte über die Herstellung dieser Dauerhefepräparate dürften nicht uninteressant sein. Um eine Hefe haltbar zu machen, muß der Wassergehalt derselben, welcher in frischem Zustande 60—70 % beträgt, auf ein Minimum herabgesetzt werden. Dies geschieht auf zwei Wegen, indem die Hefezellen zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 30° und dann erst schließlich bei höherer Temperatur getrocknet werden, wobei die Zellen in der Regel am Leben und vermehrungsfähig bleiben. Der andere Weg ist der, daß man die durch Abpressen äußerlich getrocknete Hefe in wasserentziehende Mittel, wozu sich am besten Aceton bewährt hat, einträgt, mit Äther mischt und schließlich bei 45° trocknet. Die Hefezellen werden hierbei getötet und können sich nicht mehr vermehren.

*Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltigen Körpern aus Hefe.* Die Hefe hat in letzterer Zeit eine außerordentlich vielseitige Bearbeitung gefunden. Peters [2]) benutzt dieselbe zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen, eine Methode, welche beachtenswert erscheint. Nach seinem Verfahren versetzt man 100 Gew.-T. trockene Hefe, die vorher durch geeignete Wirkungen gereinigt wurde, mit 800 Gew.-T. Wasser und höchstens 4 T. Weinsäure. Dann wird diese Mischung geschüttelt, um die Bestandteile in genügende Berührung zu bringen. Die Mischung wird zuerst langsam auf 60° C. gebracht, um die Hefe abzutöten und eine Sterilisation zu bewirken. Dann wird die Temperatur auf 45—50° C. erniedrigt und hierbei 12—15 Stunden gehalten. Gegen das Ende des Verfahrens steigert man die Temperatur auf 78° C., um von neuem zu sterilisieren und eventuell die noch nicht in Lösung gebrachten Albumine zu koagulieren. Nach dem Erkalten filtriert man und dampft das Filtrat langsam bis zur Sirup- oder Pastenkonsistenz ein. Die pastenartige Masse wird in $2^1/_2$ T. Wasser gelöst und von neuem filtriert. Das erhaltene Filtrat wird bis zur gewünschten Konsistenz eingedampft. Die Analyse des Filtrates und der auf dem Filter gebliebenen Rückstände zeigt, daß ein Drittel der Kalisalze aus dem Hefenextrakte ausgeschieden worden ist.

---

1) Münchn. Mediz. Wochenschr. 1902, 1494.
2) Pharm. Centralh. 1902, 32.

## Essig.

*Beitrag zur Erklärung der Vorgänge in den Essigbildnern;* von G. A. Schrader[1]).

Bericht über die Preisbewerbung zum *Nachweis von Essigessenz im Gärungsessig*; von F. Rothenbach[2]). Zu dem vom Verbande deutscher Essigfabrikanten erlassenen Preisausschreiben liefen drei Bewerbungen ein, von denen zwei brauchbare Methoden angeben, während nach der dritten nicht mit Sicherheit erkannt werden kann, ob Essenz im Gärungsessig enthalten ist. Wegen der Einzelheiten muß auf den Originalbericht verwiesen werden.

*Nachweis von Vanillin im Weinessig.* Nach Stockis[3]) verdunstet man eine gewisse Menge Weinessig mit Kreide, behandelt den Rückstand mit Äther und verdunstet den letzteren. Den Rückstand kristallisiert man aus Alkohol um und identifiziert ihn als Vanillin durch folgende Reaktionen: 1. Durch Bildung eines Silberspiegels mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung; 2. Bildung von Phloroglucin-Vanillin durch Hinzufügen von Phloroglucin zur salzsauren Lösung des kristallisierten Rückstandes (schöne Rotfärbung beim Erhitzen).

Ein als *Essigferment* bezeichnetes Mittel zur Beförderung der Essigbildung enthielt nach M. Mansfeld[4]) 46 % Mineralstoffe, davon 10 % Sand. Die Lösung reagierte stark sauer und enthielt neben 5,4 % Phosphorsäure viel Salpetersäure, Schwefel und Chlor. Durch Anwendung dieses Mittels würden sowohl die Essigständer als auch der Essig selbt verunreinigt werden.

*Über Essigessenz*; von A. L. Frobenius[5]). Verf. hatte in einer Essigessenz Vanillin wahrgenommen und hat nun versucht, das vermeintliche Vanillin zu isolieren. Er erhielt bei diesen Versuchen schließlich Kristalle und trat deutlicher Geruch nach Crotonsäure auf. Die Kristalle konnten durch Umkristallisieren in zwei Produkte zerlegt werden, welche den Schmelzpunkt 80 bezw. 126° hatten. Die letzteren gaben mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd eine schwache Blaufärbung, mit Natronlauge und Bleisuperoxyd färbte sich die Lösung rot. Da die Menge der Kristalle zu klein war, ließ sich nicht entscheiden, ob diese Substanz mit dem Allylessigsäureäthylester oder mit dem Produkt von Krämer und Grodzki[6]) identisch ist.

Die vom „Verein für chemische Industrie in Mainz" vertriebene *Frankfurter Essigessenz* mit Weingehalt besitzt nach O. Saare[7]) rote Farbe und ein spez. Gewicht von 1,0706 bei 15°. In 100 ccm sind enthalten 65,7 g Essigsäurehydrat, 0,112 g nicht-

1) Deutsche Essigindustr. 1902, 285. 293. 301. 311 u. 317.
2) Deutsche Essigindustr. 1902, 49 u. 59; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 817. 3) Journ. d. Pharm. d'Anvers 1901, 105.
4) Jahresber. d. Untersuchungsanst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1901/2, 13.
5) Chem.-Ztg. 1901, 475. 6) Ber. d. D. chem. Ges. 1878, 1389.
7) Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland 1902, 28.

flüchtige Säure als Weinsäure, 1,97 g Alkohol, 2,09 g Extrakt, 1,07 g Invertzucker, 0,057 g Asche, sowie 0,006 g Phosphorsäure. Die 1 : 30 verdünnte Essenz war gelb und besaß Essigestergeruch. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Essenz unter Verwendung von 20—25 % Wein hergestellt ist, daß sie aber in ihrer Verdünnung feinsten Weinessig ersetzt, ist nicht zutreffend.

## Wasser.

*Vorschläge zu einem einheitlichen Verfahren bei der Bestimmung der Trübung von Wasser* [1]).

*Grundsätze für die biologische Beurteilung des Wassers nach seiner Flora und Fauna*; von R. Kolkwitz und M. Marsson [2]).

*Über die Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer*; von L. W. Winkler [3]).

*Fehlerquellen bei der Bestimmung der organischen Substanz im Wasser* können sowohl Chloride, als auch Eisenverbindungen sein. Die Chloride entfernt man nach Duyk [4]) durch einstündiges Macerieren des Wassers mit feuchtem Silberoxyd. Die meist als Oxydulverbindungen vorhandenen Eisensalze, die natürlich einen vermehrten Permanganatverbrauch bedingen, macht man nach A. Lambotte [5]) dadurch unschädlich, daß man das Wasser ruhig absetzen läßt, bis es vollkommen klar erscheint, und die klare Schicht mit Permanganat titriert. Die Ferrosalze haben sich dann als Ferrisalze ausgeschieden. Noch schneller kommt man zum Ziele, wenn man das eisenhaltige Wasser sofort im natürlichen Zustande titriert, dann einen Teil eindampft und im Rückstand das Eisen bestimmt, wonach die auf die Oxydation der organischen Substanz entfallende Menge des Permanganats zu berechnen ist.

*Als charakteristische Reaktion für reine, d. h. nicht verseuchte Wässer* wird von Causse [6]) das Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol empfohlen, welches unter dem Namen „kristallisiertes Violett" bekannt ist. Bringt man nämlich reines Wasser mit der schwefligsauren und farblosen Lösung dieses Violetts zusammen, so erscheint, besonders stark, wenn man das Wasser vorher auf 35—40° erwärmt und wieder erkalten läßt, die ursprüngliche Violettfärbung. Ist aber das Wasser durch menschliche oder tierische Dejektionen verschmutzt, so wird die Lösung nicht wieder violett. Man erhält das Reagens durch Auflösen von 0,25 g Violett in 250 g eines kalt mit schwefliger Säure gesättigten Wassers, und setzt davon 1 ccm auf 100 ccm des zu untersuchenden Wassers hinzu, welches sich dabei am besten in einer mit Glasstöpsel geschlossenen Flasche befindet.

---

1) Journ. Gasbel. und Wasservers. 1902, 710; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 566. 2) Mitteil. d. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. s. w. 1902, Heft 1. 3) Ztschr. analyt. Chem. 1902, 419; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 570. 4) Dies. Bericht 1901, 602.
5) Journ. de Pharm. d'Anv. 1902, 242; d. Pharm. Ztg. 1902, 618.
6) Compt. rend. 1. Juli 1901.

*Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs* beruht nach W. Ramsay und J. Hornfray[1]) darauf, daß eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür bei Zutritt von Sauerstoff durch Oxydation des letzteren zu Kupferchlorid eine blaue Farbe annimmt. Dasselbe tritt ein, wenn Kupferchlorür in Wasser gelöst wird, welches Sauerstoff gelöst enthält. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs;* von W. Naylor[2]). Das Verfahren des Verfs. beruht auf der Oxydation einer mittelst Natriumhyposulfit reduzierten Indigolösung durch den im Wasser gelösten Sauerstoff. Reiner, mit Wasser, Salzsäure und Alkohol gewaschener Indigo, mit einer Ammoniumpersulfatlösung verrieben, erfordert nach der Reduktion die theoretische Menge Sauerstoff zur Oxydation. Die Titration erfolgt in einer Woulffschen Flasche, in welche zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs durch Überleiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreites Leuchtgas getrieben wird. Zuerst werden 50—100 ccm Wasser eingeführt, dann 1—2 ccm Indigolösung und soviel Hyposulfitlösung, daß die Flüssigkeit schwach gelb ist. Dann läßt man 100 ccm der Wasserprobe und Hyposulfitlösung bis zur Entfärbung zulaufen. Darauf wird etwas weniger als das $2^1/_2$ fache der hierzu verbrauchten Menge Hyposulfitlösung zugesetzt und 250 ccm von dem zu untersuchenden Wasser. Einige Tropfen Hyposulfitlösung sind nun noch erforderlich, um die blaue Farbe zu entfernen. Die für 250 ccm Wasser nötige Menge Hyposulfitlösung wird in Rechnung gestellt. Eine ähnliche Methode wurde von A. Wangerin und D. Vorländer[3]) empfohlen.

*Zur Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in natürlichen Wässern* benutzt L. W. Winkler[4]) eine alkalische Bleisalzlösung, welche in 100 ccm 25 g Seignettesalz, 5 g Natriumhydroxyd und 1 g Bleiacetat enthält. Zur Kontrolle der Stärke der Reaktion dient eine mit Hilfe von einigen Tropfen Ammoniak dargestellte Lösung von 0,0367 g reinem $As_2S_3$ in 100 ccm. (Die Lösung ist nicht haltbar und muß deshalb vor dem Gebrauche frisch dargestellt werden.) Ein Kubikzentimeter derselben entspricht 0,1 ccm $H_2S$. Bei der Ausführung versetzt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 5 ccm der Bleisalzlösung, in einem anderen Cylinder 100 ccm reines dest. Wasser mit 5 ccm Bleisalzlösung und setzt dann hierzu solange von der Ammoniumsulfoarsenitlösung zu, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich ist. Soviele Kubikzentimeter letzterer Lösung hierzu notwendig sind, soviel Kubikzentimeter $H_2S$ enthält das zu prüfende Wasser im Liter.

*Die Bedeutung der Phosphate in natürlichen Wässern;* von

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, 1071; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 44. 2) Chem. News 1902, 259; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 44. 3) Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, 439; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1053. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 40, 772.

A. G. Woodmann[1]). Verf. hat nach der von ihm in Gemeinschaft mit Cayvan[2]) angegebenen Methode zur Bestimmung der Phosphate in Wässern eine Reihe Wasserproben untersucht und hält die Anwesenheit von Phosphaten für einen wertvollen Anhaltspunkt bei der Beurteilung von Wasserproben.

*Ammoniakbestimmung in Wässern.* O. Emmerling[3]) hat beobachtet, daß bei der Ammoniakbestimmung in Wässern nach der kolorimetrischen Methode mittelst Nesslerschem Reagens, wenn dabei die Wässer nach dem Versetzen mit Natronlauge und Natriumkarbonat direkt geprüft werden, ein Irrtum obwalten kann, sobald Eiweißsubstanzen in irgend erheblicher Menge vorhanden sind. Dieser Fall kann eintreten bei an organischen Körpern reichen Abwässern; es verhindern dann die Eiweißkörper die bekannte Gelbfärbung. Bei stark verunreinigten Wässern ist deshalb unter allen Umständen die Destillationsmethode anzuwenden.

*Das Ammoniak des Meteorwassers;* von A. Casali[4]). Verf. stellte regelmäßige Untersuchungen während mehrerer Monate an und fand, daß das jetzige Meteorwasser im Vergleiche mit den von Boussingault und Binot etwa vor 50 Jahren untersuchten Meteorwässern eine nicht unbedeutende Vermehrung des Ammoniakgehaltes enthält. Letzteren Umstand glaubt Verf. auf den immer größeren Gebrauch der Steinkohle zurückführen zu müssen.

*Über die Bestimmung des organischen Stickstoffs im Wasser;* von H. Causse[5]). Das nachstehend beschriebene Verfahren, welches die 1867 von Wanklyn, Chapman und Smith vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Albuminoïd- oder organischen Stickstoffs in Wasser ersetzen soll, besitzt die Unregelmäßigkeiten der Permanganatwirkung nicht und bringt die Gesamtmenge des organischen Stickstoffs zur Bestimmung. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man ein oder mehrere Liter des betreffenden Wassers pro Liter mit 25 ccm gesättigtem, 20 % $BaCl_2$ enthaltendem Barytwasser, verschließt die Flasche und läßt absetzen. Nach 24stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, behandelt ihn 20—25 Minuten lang auf dem Wasserbade mit dem doppelten Volum 10 %iger Pottaschelösung und schließlich den Rückstand nochmals mit dem halben Volum der gleichen $K_2CO_3$-Lösung. Die bei der Zersetzung des Niederschlages gewonnenen, mehr oder weniger gefärbten Filtrate, einschließlich der Waschwässer, säuert man mit $H_2SO_4$ an, dampft sie zur Trockne und zerstört in dem Rückstande die organische Substanz in üblicher Weise durch 5 ccm konzentrierter $H_2SO_4$. Man verdünnt die nunmehr farblos gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 100 ccm destilliertem Wasser, entfernt etwa vorhandene $SO_2$ durch Erhitzen, macht die Flüssigkeit nach erneutem Erkalten mit Kalilauge stark alkalisch, destilliert zweimal je 25—30 ccm ab, verdünnt die ver-

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 735. 2) Dies. Bericht 1901, 610.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 2291.
4) Staz. sperim. agrar. Ital. 1901, 833. 5) Compt. rend. 134, 1820—22.

einigten Destillate mit destilliertem Wasser auf 100 ccm und bestimmt den $NH_3$-Gehalt nach Nessler. Die mit Rhonewasser angeführten Bestimmungen ergaben pro Liter im Januar bis März 0,03, im April bis Mai 0,05, im Juni bis Oktober 0,06—0,08, im November bis Dezember 0,04—0,03 mg organischen Stickstoff. Der Stickstoffgehalt sinkt also im Winter und erreicht sein Maximum im Juni bis Oktober. — Als höchstzulässige Grenze für den Gehalt an organischem Stickstoff im Trinkwasser würde ein solcher von 0,08 mg pro Liter zu betrachten sein, wenn man die vom Verf. beschriebene Methylviolettreaktion zum Maßstab für die Reinheit des Wassers nimmt.

*Über die Bestimmung des Albuminoïd- und Proteïd-Ammoniaks in Wasser.* Die Menge der in Wässern gelösten und schwebenden Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen bestimmt L. W. Winkler[1]), indem er sie mit Kaliumpersulfat oxydiert und die Menge des gebildeten Ammoniaks, ohne vorherige Destillation, in der Flüssigkeit selbst kolorimetrisch ermittelt. Auf diese Weise bestimmte Verf. z. B. in Karbamid, Hippur- und Harnsäure, im Koffeïn, Leucin, Tyrosin, Asparagin, in Gelatine und Eiweiß diejenigen Stickstoffmengen, die in Ammoniak übergehen, d. h. also das Proteïd-Ammoniak; in Parallelversuchen wurde gleichzeitig das Ammoniak nach der Albuminoïd-Methode gemessen. Keine der beiden Methoden bewirkt eine vollständige Überführung des Gesamtstickstoffs genannter Verbindungen in Ammoniak; doch ist dies nach des Verf. Methode eher der Fall, als nach Wanklyn und Chapman, und eben deshalb gibt er seinem Verfahren den Namen Proteïd-Ammoniak-Bestimmung. Aus mit natürlichen Wässern angestellten Versuchen erhellt, daß verunreinigtes Trinkwasser 0,5—0,6 mg Proteïd-Ammoniak im Liter enthalten kann, das durch die üblichen Ammoniak- und Albuminoïd-Ammoniak-Bestimmungsverfahren nicht immer nachweisbar ist. In durch Harn oder Holzessig künstlich verunreinigten Wässern läßt sich nach 2—4 wöchentlichem Fäulnisprozesse gewöhnlich kein Ammoniak mehr nachweisen, doch enthielten dieselben auch nach dieser Zeit durch das neue Verfahren deutlich nachweisbares Proteïd-Ammoniak. Schließlich betrachtet Verf. die Menge des Proteïd-Ammoniaks als Maß der Verunreinigung durch stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen und beanstandet ein Trinkwasser, das mehr als 0,1 mg davon im Liter enthält.

*Über den Stickstoff der Zisternenwässer;* von Sarthou[2]). Aus den in einer Tabelle angegebenen Ergebnissen der Untersuchung mehrerer Zisternenwässer geht hervor, daß das Wasser an der Oberfläche reicher an Nitraten ist, als am Boden und im Gegensatz dazu, der Ammoniak- und Albuminoïdstickstoff in der Tiefe größer als an der Oberfläche. Der Gasaustausch vollzieht sich in 4—5 m Tiefe sehr langsam und die Oxydationsvorgänge sind daher in der Tiefe geringer als an der Oberfläche, woraus sich das rasche Verschwinden der organischen Substanz im Wasser an der Ober-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 266. 2) Journ. Pharm. Chim. 1902, 102.

fläche und dessen Reichtum an Nitraten erklärt. Es ergibt sich daraus, daß man Zisternen eine möglichst große Oberfläche und möglichst geringe Tiefe geben muß.

*Die maßanalytische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser;* von O. Schmatolla[1]).

*Quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser.* Vereinfachte Untersuchungsmethoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser geben (jeder für sich unabhängig) Noll[2]) und N. Kostjamin[3]) an. Beide benutzen Brucin zur Bestimmung folgendermaßen: Noll läßt auf 10 ccm des zu untersuchenden Wassers eine Lösung von 0,05 g Brucin in 20 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,840) unter Umrühren 1/4 Minute einwirken und gießt das Gemisch in einen Hehnerschen Cylinder, in dem sich bereits 70 ccm Wasser befinden. Das zu untersuchende Wasser muß ev. so verdünnt werden, daß in 1 l nicht mehr als 50 mg Salpetersäure enthalten sind, da ein zu hoher Gehalt an Salpetersäure mit Brucin Färbungen gibt, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Als Vergleichsflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 0,1871 g Kaliumnitrat im Liter, 10 ccm derselben entsprechen 1 mg Salpetersäure. Von dieser Lösung werden 5 ccm eventuell weniger zur Bestimmung verwendet. Es ist indes erforderlich, daß die Vergleichsflüssigkeit mit destilliertem Wasser auf 10 ccm aufgefüllt wird, damit stets 10 ccm Wasser und 10 ccm Vergleichsflüssigkeit zur Verwendung gelangen. Zu der Vergleichlösung, welche dem Salpetersäuregehalt des Wassers angepaßt sein muß, gibt man die Brucinschwefelsäure (0,05 g : 20 ccm), läßt ebenfalls 1/4 Minute einwirken (die Zeit der Einwirkung ist genau inne zu halten!) und gießt das Gemisch in einen Hehnerschen Cylinder, der mit 70 ccm destillierten Wassers angefüllt ist. Nach dem Entweichen der Luftblasen läßt man von der stärker gefärbten Flüssigkeit soviel ab, bis die Farbenintensität dieselbe ist. Die zu verwendende Brucinschwefelsäure darf nicht über 24 Stunden alt sein. Ist salpetrige Säure im Wasser vorhanden, so ist dieselbe nach Angabe von Noll vorher zu bestimmen und in Abzug zu bringen oder zu entfernen, da Brucin auf salpetrige Säure einwirkt. N. Kostjamin verwendet zur Salpetersäurebestimmung im Trinkwasser eine Brucinlösung in Schwefelsäure 1 : 3000, welche er tropfenweise aus einer Bürette bis zur Rotfärbung in eine Schale oder Tiegel mit 5 ccm des zu untersuchenden Wassers einfließen läßt, das bei starkem Salpetersäuregehalt (mehr als 20 mg im Liter) verdünnt werden muß. Aus einer vom Verf. empirisch aufgestellten Skala läßt sich auf Grund der verbrauchten Titerlösung der Salpetersäuregehalt direkt ablesen. Verf. schreibt ebenfalls vor, die eventuell vorhandene salpetrige Säure vorher zu entfernen.

*Gegen die Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure mit*

---

1) Apoth.-Ztg. 1902, 697. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1317.
3) Arch. f. Hygiene B. 38, Heft 4.

*schwefelsauren Brucinlösungen* nach Winkler[1]) hatte Lunge[2]) den Einwand erhoben, daß die salpetrige Säure mit Brucin überhaupt nicht reagiere, sondern daß eine mit Nitriten eintretende Reaktion entweder auf einem Nitratgehalte oder einer Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure beruhe. Nach abermaligen Untersuchungen Winklers[3]) ist es aber doch richtig, daß salpetrige Säure direkt auf Brucin einwirkt, nur ist dafür die Menge der angewandten Schwefelsäure ausschlaggebend. Nitrite reagieren stark auf Brucin in Gegenwart von nicht zu viel Schwefelsäure, während sie bei größeren Mengen Schwefelsäure in Nitrosylschwefelsäure übergehen und nicht mehr reaktionsfähig sind. Vermischt man eine Wasserprobe mit dem halben Volumen konzentrierter Schwefelsäure, kühlt ab und fügt Brucin hinzu, so reagiert nur das eventuell vorhandene Nitrit, gibt man aber zur Wasserprobe das vierfache Volumen konzentrierter Schwefelsäure und nach dem Erkalten Brucin, so treten nur die Nitrate in Reaktion, bei Zusatz von 2 Volumen Schwefelsäure reagieren beide Salze.

*Zur Bestimmung von Nitraten im Wasser mittelst der Indigokarmin-Methode* empfehlen S. R. Trotmann und H. Peters[4]) folgendes abgeänderte Verfahren: 5 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 25 ccm Indigokarminlösung gemischt, darauf wird ein gleiches Volumen konz. Schwefelsäure hinzugefügt und das ganze 15 Minuten auf dem Sandbade erwärmt. Der Überschuß von Indigokarmin wird darauf mit einer Permanganatlösung zurücktitriert, welche gegen eine Kaliumnitratlösung eingestellt ist, die 0,0001 g Stickstoff pro Kubikzentimeter enthält. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser gemacht. Die Differenz zwischen beiden Titrationen gibt die Menge der von den Nitraten im Wasser verbrauchten Indigokarminlösung an.

*Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser* verfährt R. Woy[5]) nach der von Devarda zur Bestimmung von Salpetersäure angegebenen Methode folgendermaßen: In einem Schottschen Rundkolben von 3 cm Halsweite und 35 cm Höhe, der bis 100 ccm eine Marke trägt, werden 500 ccm über freier Flamme bis zu dieser Marke eingedampft. Dann werden 1 g der Devardaschen Legierung, welche aus 50 T. Kupfer, 45 T. Aluminium und 5 T. Zink besteht, hinzugefügt. (Neuerdings empfiehlt Devarda als noch wirksamer eine Legierung aus 59 T. Aluminium, 39 T. Kupfer und 2 T. Zink.) Alsdann wird nach Zusatz von 5 ccm Alkohol (95 %) und 50 ccm Natronlauge gelinde erwärmt und die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen, dann wird etwa 10 Minuten mit kleiner und schließlich mit voller Flamme erhitzt und etwa 100 ccm abdestilliert. In die Vorlage kommt $^1/_{10}$ N. Schwefelsäure und als Indikator Kongorol. Zur Kontrolle der angewandten Chemikalien wird ein blinder Versuch angestellt. Die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.

1) Dies. Bericht 1901, 609. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, No. 1. 3) Chem.-Ztg. 1902, 163. 4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 694. 5) Ztschr. öffentl. Chem. 1902, 301.

Säure mit 10,4 multipliziert geben die Anzahl Milligramme $N_2O_5$ an, die in einem Liter Wasser enthalten sind.

*Die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in natürlichen Wässern.* A. Grittner[1]) hat alle einschlägigen titrimetrischen Verfahren einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Clarks Seifenmethode ist bekanntlich bei kalkarmen und magnesiareichen Wässern unbrauchbar; auch die Modifikationen dieses alten Verfahrens von Schneider und Trommsdorff führen zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Das Verfahren von L. W. Winkler[2]), der mit reinem Kaliumoleat unter Zufügung von Seignettesalz arbeitet, liefert auch keine einwandfreien Ergebnisse. Verf. kann dasselbe für die technische Prüfung von Kesselspeisewässern nicht empfehlen. Ein Mangel der Methode ist z. B. in der Wirkung zu suchen, welche die freie Kohlensäure der natürlichen Wässer auf die Winklerschen Lösungen ausübt. Will man die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia umgehen, so sind nach des Verfs. Erfahrungen die Methoden von Wartha und Pfeiffer noch am ehesten am Platze.

*Titrimetrische Härtebestimmung in Trink- und Nutzwasser mittels wässriger Seifenlösung;* von A. Gawalowski[3]). An Stelle der gebräuchlichen alkoholischen Seifenlösung empfiehlt Verf. die Anwendung einer wässrigen Lösung von neutralem Natriumoleat von Merck oder für technische Untersuchungen eine solche aus Natronkokosseife.

*Über die indirekte Bestimmung von Alkalien im Wasser;* von W. W. Fischer[4]). Die Berechnung der im Wasser vorhandenen Verbindungen aus den ermittelten Werten für Säuren und Basen wird nach Verf. erheblich vereinfacht, wenn man das relative Molekularverhältnis der einzelnen Säuren und Basen feststellt, indem man die für jede einzelne gefundene Menge durch ihr Molekulargewicht dividiert. Bei richtiger Ausführung der Bestimmungen wird das Gesamtverhältnis der Säuren gleich dem der Basen sein oder sich wenigstens ziemlich mit demselben decken. Da in dem Gesamttrockenrückstande nur neutrale Verbindungen vorhanden sind, wird eine irgendwie erhebliche Abweichung zwischen den Molekularverhältnissen der Säuren und Basen auf Fehler in der Analyse hindeuten. Man kann daher auch eine indirekte Bestimmung der Alkalien in Wässern in der Weise vornehmen, daß man das Gesamtmolekularverhältnis der Säuren berechnet und von der erhaltenen Zahl die entsprechenden Zahlen für Kalk und Magnesia abzieht.

*Die Bestimmung des Eisens in natürlichen Wässern;* von L. W. Winkler[5]). Um das in natürlichem Wasser gelöste Eisen, das Ferro-Eisen zu bestimmen, wird dasselbe gewöhnlich in die Ferriverbindung umgewandelt und diese unter Anwendung von Ferrocyankalium oder Rhodanammonium kolorimetrisch bestimmt.

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 559. 2) Dies. Bericht 1901, 606. 3) Ztschr. analyt. Chem. 1902, 748; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 567.
4) Analyst 1902, 137; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 40.
5) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 550.

Statt dieser Reagenzien ist nach Verf. Ammoniumsulfid vorteilhafter, nicht nur weil dasselbe empfindlicher ist und die Reaktion sehr schnell den Höhepunkt erreicht, sondern hauptsächlich darum, weil die Umwandlung in Ferri-Eisen wegfällt. Will man unter Anwendung von Ammoniumsulfid den Ferro-Eisengehalt eines natürlichen Wassers bestimmen, so hat man eine Lösung von 0,7 g Mohrschem Salz und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in 1 l Schwefelwasserstoffwasser nötig; 1 ccm = 0,1 mg Eisen. Die Lösung wird am besten in kleinen, mit guten Korkstopfen verschlossenen Medizinflaschen, die mit Paraffin gedichtet werden, aufbewahrt. Sie ist nur so lange gut, als sie nach Schwefelwasserstoff riecht, d. h. Ferro-Eisen enthält. Die Bestimmung des Ferro-Eisens führt man mit frisch geschöpftem Wasser möglichst an Ort und Stelle auf folgende Weise aus: Von dem Wasser werden 100 ccm in einen farblosen Glascylinder von etwa 4 cm Durchmesser und 20 cm Höhe gebracht, hierauf 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. In einen anderen Cylinder werden 100 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak gegeben und unter Umschwenken tropfenweise so viel Ferrosalzlösung zugesetzt, bis die Farbe beider Flüssigkeiten annähernd gleich dunkel ist. Der Farbenvergleich kann jetzt noch nicht richtig vorgenommen werden, da erstere Flüssigkeit braun, letztere jedoch mehr bläulich schwarz gefärbt ist. Deshalb fügt man zu letzterer 2—3 Tropfen verdünnte Salzsäure und nach dem Entfärben einige Tropfen Ammoniak, worauf sich auch diese Flüssigkeit braun färbt. Jetzt wird die noch nötige Menge Ferrosalzlösung hinzugeträufelt, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt sind. Endlich entfärbt man beide Flüssigkeiten durch einige Tropfen Salzsäure, ruft die Färbung durch Ammoniak wieder hervor und vergleicht nochmals. Ist die Farbe der Flüssigkeiten auch jetzt gleich, dann ist die Bestimmung beendigt. Das angegebene Verfahren gibt nur dann richtige Ergebnisse, wenn das zu untersuchende Wasser im Liter 0,3—1,5 mg Ferro-Eisen enthält. Trübes Wasser wird mit 10 ccm Schwefelwasserstoff pro Liter versetzt und hierauf erst filtriert. Nach dieser Methode kann auch das Ferri-Eisen bestimmt werden, jedoch muß dasselbe zuvor mit Schwefelwasserstoff in die Ferroverbindung übergeführt werden. Von dem zu untersuchenden Wasser werden 10—100 ccm mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung mit einigen Kubikzentimetern Schwefelwasserstoff versetzt und einige Minuten auf dem Dampfbade erwärmt. Die filtrierte Flüssigkeit wird schließlich auf 100 ccm verdünnt und das Eisen auf oben beschriebene Weise bestimmt.

*Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Blei und anderen Schwermetallen im Wasser* nach G. Frerichs[1]) beruht auf der Erscheinung, daß die im Wasser ge-

1) Apoth.-Ztg. 1902, 884.

lösten Spuren von Metallverbindungen mit großer Energie von reiner Cellulose aufgenommen und festgehalten werden. Man läßt das vorher evtl. durch Glaswolle oder Asbest filtrierte Wasser langsam durch einen kleinen Bausch entfetteter Watte laufen und übergießt die Watte mit Schwefelwasserstoffwasser. Die geringsten Spuren von Blei oder Kupfer bewirken eine deutliche Reaktion. Bezüglich der quantitativen Bestimmung der Metalle nach diesem Verfahren sei auf das Original verwiesen.

*Die chemische Umsetzung, welche durch Eintauchen von Blei in destilliertes Wasser entsteht;* von F. Clowes[1]). Wenn sehr reines Blei und gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet werden, geht viel Blei höchst wahrscheinlich als Hydroxyd in Lösung. Dasselbe läßt sich aus der Lösung zum großen Teil abfiltrieren. Aus dem Filter gewann Verf. durch Extrahieren mit kalter Essigsäure alles zurückgehaltene Blei wieder. Die durch das Wasser ungelöst gebliebene Bleiverbindung hatte die Formel $3 PbCO_3, PbH_2O_2$. Es ergab sich, daß Sauerstoff als das hauptsächlichste und erste Agenz für diese Reaktion anzusehen ist, und daß Kohlendioxyd eine hemmende Wirkung im Verhältnis zu dem vorhandenen Volumen ausübt. In ähnlicher Weise wirkt das Kohlendioxyd hemmend auf die Lösung von Bleiglätte. Die erste Wirkung von lufthaltigem Wasser besteht offenbar in einer Oxydation und in der Bildung von Hydroxyd, das als saures Karbonat durch das Kohlendioxyd ausfällt. Im Anfang wird die Reaktion durch die Gegenwart von Kohlendioxyd verhindert oder verzögert. Das vollständige Eintauchen des Bleies verzögert ebenfalls die Reaktion in Gegenwart von Luft.

*Über alkalische Wässer aus der Kalkformation sowie aus dem unteren Grünsande:* von W. W. Fisher[2])

*Trinkwasserreinigung mittelst Ozon;* von Ohlmüller und Prall[3]).

*Die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon;* von H. J. van't Hoff[4]).

*Über die Anwendung des Ozons zur Reinigung von Trinkwasser;* von Th. Weyl[5]).

*Über die Abtötung pathogener Bakterien im Wasser mittelst Ozon nach dem System Siemens u. Halske;* von Schüder und Proskauer[6]).

*Ueber das Hünermannsche Verfahren der Wasserdesinfektion nebst Bemerkungen über die bei der Prüfung derartiger Desinfektionsmittel anzuwendenden Untersuchungsmethoden:* von Schüder[7]). Verf. hat das von Hünermann und Deiter[8]) angegebene Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mittelst Natriumhypochlorit nachgeprüft und faßt sein Schlußurteil

---

1) Proceed. Chem. Soc. 1902, 46; d. Chem.-Ztg. 1902, 231.
2) Analyst 1901 202 u. 1902, 212; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u Genußm. 1902, 125 u. 1903, 34.
3) Arb. a. dem kaiserl. Ges.-Amt XVIII, 3; d. Pharm. Ztg. 1902, 758.
4) Ztschr. Elektrochem. 1902, No. 30; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 557.
5) Ber. Deutsch. pharm. Ges. 1902, 382; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 558.
6) Ztschr. Hygien. 1902, 227; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 558.
7) Ztschr. f. Hyg. 1902, 379.
8) Dies. Ber. 1901, 616.

folgendermaßen zusammen: 1. Das Verfahren scheint den Keimgehalt eines auch stärker verunreinigten und sehr bakterienreichen Wassers erheblich herabzusetzen, in einzelnen Fällen vielleicht auch völlig keimfrei zu machen. 2. Das Verfahren vernichtet in einzelnen Fällen Cholerakeime mit Sicherheit, doch bilden diese Fälle nur die Ausnahme. Häufig findet nur eine sehr erhebliche Verringerung der Zahl statt. 3. Typhusbazillen werden nicht sicher vernichtet, wenn auch eine gewisse Schädigung derselben in vielen Fällen unverkennbar ist. 4. Auch filtrierten Kulturaufschwemmungen von Typhus- und Cholerabakterien gegenüber ist das Verfahren durchaus nicht zuverlässig. 5. Ruhrbazillen werden nicht sicher vernichtet, trotzdem dieselben nach den bisherigen Erfahrungen zu den leicht zu vernichtenden pathogenen Keimen zu gehören scheinen. 6. Das Hünermannsche Verfahren scheint im ganzen eine größere keimschädigende Wirkung als das Schumburgsche Bromverfahren auszuüben, namentlich gegenüber den Typhuserregern, auf die es bei uns in erster Linie ankommen würde. Nach allem dürfte das Hünermannsche Verfahren immerhin einen wesentlichen Fortschritt bedeuten und bei einer etwa möglichen Vervollkommnung das erstrebenswerte Ziel einer völligen Vernichtung von pathogenen Keimen im Wasser vielleicht ganz erreichen. Ob eine längere Einwirkung der Chlorlösung, oder große Mengen derselben, oder beides günstigere Ergebnisse zeitigen würden, müßten Versuche lehren. Das bisher für die Prüfung von Desinfektionsverfahren gebrauchte Plattenverfahren verwirft Schüder als nicht zuverlässig genug. Man kann nur mittelst Anwendung flüssiger Nährmittel, Anreicherung, Benutzung größerer Mengen Untersuchungsmaterials und dann erst folgenden Plattenverfahrens feststellen, ob ein Desinfektionsmittel alle eingesäeten Keime entwickelungsunfähig gemacht hat oder nicht, und das bleibt für die Beurteilung des praktischen Wertes solcher Mittel stets die Hauptsache.

*Das Schumburgsche Verfahren der Trinkwasserreinigung mittels Brom;* von Engels[1]). Nach den vom Verf. angestellten Versuchen ist das Schumburgsche Verfahren imstande, in Wässern verschiedener Art die Bakterienzahl erheblich zu vermindern. Auch relativ bakterienarme Wässer werden durch das Verfahren nicht keimfrei. Es macht den Eindruck, als ob verschiedene Wasserbakterien durch Brom überhaupt nicht abzutöten seien. Sehr großen Widerstand leisten die Schimmelpilze. Brom ist weiter in der von Schumburg angegebenen Konzentration nicht im stande, Cholerakeime aus unfiltrierten Kulturen unschädlich zu machen. Auch bei Versuchen mit diesen war aber eine Verminderung der Keimzahl offenbar. Was die zur Vernichtung der Choleravibrionen nötige Konzentration betrifft, so scheint dieselbe bei etwa dem Sechzehnfachen der von Schumburg angegebenen Menge zu liegen, vorausgesetzt, daß eine längere Dauer der Einwirkung gewählt wird als 5 Minuten. Eine Wirkung des Broms in der von Schumburg angegebenen und dreifach höheren Konzentration auf unfiltrierte Typhusbazillen ließ sich auch bei auf 15 Minuten verlängerter Einwirkungsdauer durch Verf. nicht nachweisen. Versuche mit filtrierten Cholera- und Typhusbazillen fielen gleich ungünstig aus. Weiterhin berichtete Engels[2]) über seine Erfahrungen mit der Trinkwassersterilisierung mittels Chlorkalks nach der Methode von Traube-Lode. Seines Erachtens ist vor der Hand von jeder Desinfektion des Wassers mit Hilfe von Chemikalien — vielleicht Ozon ausgenommen — Abstand zu nehmen, da bisher alle als besonders wirksam bekannt gewesenen Mittel versagt haben, bis ein anderes unschädliches Mittel gefunden ist, das in geringer, den Körper nicht nachteilig beeinflussender Menge in kurzer Zeit, höchstens in 10 Minuten, Wasser keimfrei zu machen imstande ist und in dieser Beziehung auch unseren heutigen Nachprüfungsmethoden standzuhalten vermag.

*Sterilisieren von Trinkwasser.* Man läßt Wasser nach Zusatz einer ge-

---

1) Zentrbl. f. Bakt u. Paras. XXXI, I. Abt. 1902, 651.
2) Ebenda 1902, Abt. I, B. 32, 495.

ringen Menge von Alkalisuperoxyd, z. B. Natriumsuperoxyd, und Chlorcalcium mindestens 1 Stunde ruhig stehen. Durch den geringen Zusatz von Chlorcalcium erreicht man, daß das sich bildende Calciumoxydhydrat in Wasser einen etwaige Verunreinigungen ausfällenden Niederschlag bildet. In dieser Zeit sind sämtliche Infektionskeime getötet. Um das Wasser genießbar zu machen, wird es alsdann mit Kohlensäure behandelt. Zu diesem Zwecke richtet man den Zapfhahn des Behälters, in dem das Wasser sterilisiert und aufbewahrt wird, so ein, daß man erst in dem Augenblicke, in welchem das Wasser zum Abflusse gelangt, Kohlensäure zuströmen läßt, die durch eine besondere Vorrichtung mit dem Wasser innig gemischt wird. Das erhaltene Wasser gleicht in Zusammensetzung, Geschmack und sonstigen Eigenschaften den schwachen natürlichen Säuerlingen. D. R.-P. 134715. Dr. Kaysser, Dortmund.

*Neues Verfahren zur Reinigung von Trinkwasser;* von P. Guichard[1]. Verf. empfiehlt, die organische Substanz des Wassers mit übermangansaurem Calcium zu zerstören und den Überschuß des letzteren mit Eisen zu entfernen. Die abgeschiedenen Oxyde des Eisens und Mangans werden vermittelst der Filterpresse entfernt. Die Filtration geht leichter von statten, wenn man an Stelle des Eisen Zinnfolie verwendet, welche das Permanganat in etwa 20 Minuten zersetzt.

*Beiträge zur Kenntnis der Nährböden für die Bestimmung der Keimzahl im Wasser;* von Fr. Prall[2].

*Untersuchungen von Nährböden zur quantitativen Schätzung von Bakterien in Wasser und Abwässern;* von St. de M. Gage und E. B. Phelps[3]. Bei vergleichenden Versuchen mit verschieden zusammengesetzten Nährböden fanden Verff., daß der einfache Nährstoff — Heyden — Agar nach Hesse und Niedner aus reinen und verunreinigten Wässern eine größere Koloniezahl ergibt als irgend ein anderer und zwar war die gefundene Keimzahl in reinen Wässern eine erhebliche, in Abwässern eine nur wenig größere als auf gewöhnlichem Nähragar.

*Die Bedeutung des Coli-Bacillus im Trinkwasser;* von Savage[4].

*Die Füllung von Eisen, Mangan und Aluminium durch Bakterientätigkeit;* von D. D. Jackson[5].

*Eine Desinfektion einer städtischen Wasserleitung mit Schwefelsäure* wurde nach H. Maubach[6] in Lüdenscheid ausgeführt. Das ganze Rohrnetz wurde mit einer 1 ‰igen Schwefelsäure gespült und zwar mit gutem Erfolge.

*Ein Schutzmittel gegen Angriffe von Leitungswasser auf Cementputzflächen;* von Kretzschmar[7]. Die Innenwände eines Hochbehälters wurden durch das etwas freie Kohlensäure enthaltende Leitungswasser immer wieder zerstört, indem der im Cementmörtel enthaltende kohlensaure Kalk aufgelöst wurde. Als Schutzmittel erwies sich Siderosthen als sehr brauchbar. Eine mit demselben versehene Cementputzfläche zeigte sich nach 20wöchigem Betriebe tadellos erhalten.

*Ueber die Wirkung von metallischem Kupfer auf die Pflanzenwurzel;* von K. P. Lehmann[8]. Es handelte sich darum, festzustellen, ob das Wachstum einer Wiese durch das Wasser eines Kupfer führenden Baches beeinflußt werden könne. Verf. säete Bohnen, Kürbis und Kressen in Erde, die 7,5 % bezw. 7,5 ‰ und 3,5 ‰ Kupferzusatz hatte, und fand die auffallende Tatsache, daß die Wurzeln dieser Pflanzen ein vermindertes Längenwachstum hatten, dagegen reichliche sowie sehr kurze und harte Seitenästchen trieben. Die ganze Wurzel sah wie ein Korallenbäumchen aus, und

---

1) Bull. Soc. Chim. Paris 1902 (3), 941.
2) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1902, 436; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 46. 3) Centralbl. Bakter. I. Abt. 1902, 920. 4) Journ. of hygien. 1902, 320; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1056. 5) Journ. Soc. Chem. Industr. 1902, 681; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 556. 6) Pharm. Ztg. 1902, 915. 7) Wochenschr. Brauerei 1902, 466. 8) Münch. med. Wochenschr. 1902, 340.

die Pflanzen ließen sich ohne weitere Schwierigkeiten mit zwei Fingern aus der Erde ziehen. Das Pflanzenwachstum wird also durch Kupfer erheblich geschädigt.

*Über das Verhalten des Chlormagnesiums in Flußwässern;* von H. Erdmann [1]), sowie von Otto Pfeiffer [2]).

*Gefährlichkeit von chlormagnesiumhaltigen Kesselspeisewasser.* Ein übermäßiger Chlormagnesiumgehalt im Kesselspeisewasser kann Veranlassung zu folgenschweren Explosionen geben, wie dies kürzlich in einem technischen Betriebe durch Anfressung einer Feuerplatte, welche erst $1^1/_4$ Jahre im Betriebe stand und bis auf $1^1/_2$ mm zerstört war, sich ereignete. Infolge der großen Wärmeentwickelung war auf dem Feuerblech aus dem Chlormagnesium Chlorwasserstoffsäure entstanden, welche die Zerstörung des Bleches herbeiführte [3]).

*Das Verhalten des Chlormagnesiums in Dampfkesseln;* von H. Ost [4]). Verf. hat sehr sorgfältig das Verhalten von Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat gegen eiserne Dampfkessel untersucht. Ebenso stellte Verf. Untersuchungen an über die Einwirkung von Salzlösungen auf kupferne Kessel. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

*Über das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel;* von Walther Feld [5]). Verf. ist wie auch Ost der Ansicht, daß magnesiumchloridhaltiges Wasser eine außerordentlich zerstörende Wirkung auf die Kesselwandungen ausübt. Über die chemischen Prozesse gehen die Ansichten etwas auseinander. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. Ebenso gibt Kosmann [6]) eine Erklärung der chemischen Prozesse.

*Untersuchungen über den Angriff des Eisens durch Wässer;* von E. Heyn [7]).

*Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers;* von J. Pfeifer [8]).

*Reinigung von Zuckerfabrikabwässern mittels des Oxydationsverfahrens;* von Dunbar [9]).

*Beitrag zur Kenntnis des sog. biologischen Verfahrens, insbesondere die bei der Herstellung und dem Betriebe biologischer Abwasserreinigungsanlagen zu beachtenden allgemeinen Gesichtspunkte;* von K. Thumm [10]).

## Mineralwasser.

*Absitzenlassen der Mineralwässer und Einfluß derselben auf die chemische Zusammensetzung und den bakteriologischen Zustand;* von Ed. Bonjean [11]).

---

1) Ztschr. angew. Chem. 1902, 449. 2) Ebenda 845.
3) D. Pharm. Centralh. 1902, 501. 4) Chem.Ztg. 1902, 819 u. 745; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 562 u. 564.
5) Chem.-Ztg. 1902, 1099. 6) Ebenda 1176.
7) Mitteil. Königl techn. Versuchsanst. Berlin 1900, 38; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 517. 8) Ztschr. angew. Chem. 1902, 193; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 38. 9) Ztschr. Deutsch. Zuckerind. 1901, 1014; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 73. 10) Mitt. Königl. Prüfungsanst. f. Wasservers. etc. Berlin 1902, 86; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 667. 11) Bull. Scienc. Pharmacol 1902, 367; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1047.

*Die physikalisch-chemische Untersuchung der Mineralwässer* ist nach Jüttner[1]) nicht, wie Köppe meint, eine wesentlich Neues zu Tage fördernde Ergänzung oder eine wertvolle Kontrole, da die Gefrierpunktsbestimmung mit Fehlern behaftet ist, denen zufolge die Berechnung der Molekularzahl bei schwächeren Brunnen nicht genauer wird, als die aus der chemischen Analyse unter Annahme völliger Dissociation der starken Elektrolyte gewonnene, und auch die Ermittelung der Leitfähigkeit für bereits analysierte Wässer von keiner großen Bedeutung ist. Wohl aber ist sie bei fehlender Analyse geeignet, die molekulare und ionale Stärke annähernd finden zu lassen.

*Über das Verhalten der Kohlensäure und des Kalkes in Mineralwässern* führt Koeppe[2]) aus, daß sich seit dem Jahre 1890 immermehr die Überzeugung Bahn gebrochen hat, daß die tatsächliche Zusammensetzung eines Mineralwassers in der üblichen Analyse nicht zum Ausdruck kommt und die Schreibweise derselben in Form von Salzen den wirklichen Verhältnissen nicht entspricht. Die physikalisch-chemischen Untersuchungen können zwar die unentbehrliche chemische Analyse nicht ersetzen, sind aber doch immerhin mehr, als ein Fortschritt in formaler Beziehung.

*Über natürliche Eisenwässer*; von Oskar Rössler[3]). Im Anschlusse an eine Arbeit von C. Binz[4]) über natürliche Eisenwässer schreibt O. Adler[5]), daß bis vor kurzem der Frage bezüglich der mangelnden Haltbarkeit der natürlichen Eisenwässer nicht die gebührende Aufmerksamkeit zuteil wurde. Wie Verf. den Veröffentlichungen von Binz und Adler entnimmt, sind deren Aufmerksamkeit einige seiner Arbeiten entgangen, die sich ziemlich eingehend mit diesem Thema beschäftigen und in denen bereits festgestellt ist, daß beim Ausfallen des Eisens aus Mineralwässern biologische Vorgänge vor sich gehen, und daß die Tätigkeit von Organismen, speziell von Crenothrix polyspora, der sogenannten Quellalge, als eine wesentliche Ursache der mangelnden Haltbarkeit der Eisenwässer zu betrachten ist.

*Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern;* von P. Carles[6]).

*Die Bakterienflora der natürlichen Mineralwässer;* von Gustav v. Rigler[7]). In zahlreichen chemischen und bakteriologischen Untersuchungen von natürlichen Mineralwässern weist Verf. nach, 1. daß die meisten natürlichen Mineralwässer in Bezug auf ihre chemischen Bestandteile ziemlich große Schwankungen zeigen; 2. daß in den meisten Mineralwässern viele und verschiedenartige Bakterien leben; 3. daß der jetzige Verschluß der Flaschen weder den chemischen noch den bakteriologischen Erfordernissen entspricht. Aus diesen Gründen hält es Verf. für notwendig, daß die natürlichen Mineralwässer, wenigstens auf ihre Hauptbestandteile

1) Chem. Ztg. 1902, 21. 2) Deutsch. Medizin. Ztg. 1902, 585.
3) Baln. Zentralztg. 1902, No. 42. 4) Dies. Ber. 1901, 620.
5) Ebenda. 6) Journ. Pharm. Chim. 1901, 562 und Rép. Pharm. 1901, 483; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 139 u. 1903, 37.
7) Hyg. Rundsch. 1902, 473.

öfters untersucht werden, als es bis jetzt geschehen ist; daß man in der Haltung der Quelle, in der Reinigung der Flaschen und in der Manipulation bei der Füllung eine viel größere Reinlichkeit, als bisher üblich, obwalten läßt, und daß endlich der Verschluß der Flaschen aus zweckmäßigerem Material und in vollkommener Weise hergestellt werde als bisher. Auffallend ist es, daß unter den gefundenen Bakterienarten viele regelmäßige Bewohner schmutziger Oberflächenwasser sind. Am häufigsten wurden Bact. fluoresc. liquef., Bact. fluoresc. non liquef., Bact. aquatil. odorans Rigl., Micrococc. candic., Micrococc. sulfur. und Actinomyces alba gefunden.

*Über Heilwässer;* von Jaworski [1]. In einer umfangreichen Abhandlung stellt Verf. ein vollständiges System für den Aufbau und die Nomenklatur der synthetischen Mineralwässer, die er Heilwässer nennt, auf. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

## Luft.

*Über die Giftigkeit der Ausatmungsluft.* Formánek [2] widerlegt die Annahme, daß die ausgeatmete Luft in von Menschen überfüllten Räumen, wie Kirchen, Theatern, Tanzböden u. s. w. giftig sei, zumal der Glaube allgemein verbreitet ist, daß einerseits ein Sauerstoffmangel daselbst eintrete, andererseits aber ein erhöhter Kohlensäuregehalt vorhanden sei, durch umfangreiche diesbezügliche Versuche. Bekanntlich ist noch nicht einmal eine Luft, welche nur 15 % Sauerstoff bei Anwesenheit von 2 bis 4 % Kohlensäure enthält, giftig. Es entstehen nach Angaben des Verfassers außer Kohlensäure und Sauerstoff in den Lungen des Menschen keine giftigen Stoffe bei der Atmung. Zeitweise enthält zwar die ausgeatmete Luft Spuren Ammoniak, dasselbe ist aber kein Produkt des Stoffwechsels, sondern durch Zersetzungen in der Mundhöhle, besonders bei kariösen Zähnen, durch Kranke, welche an der Lunge und Luftröhre erkrankt sind, bedingt. Das Ammoniak kann, wie Tierversuche gezeigt haben, unter Umständen schädigend wirken, auf keinen Fall aber ist in der ausgeatmeten Luft eine giftige organische Substanz basischer Natur (Alkaloïd?), wie man häufig annahm, enthalten. Mit Recht macht Verfasser darauf aufmerksam, daß, wenn in überfüllten, schlecht gelüfteten Räumen bei einzelnen gesunden Menschen, Ohnmachtsanfälle, Unbehagen und andere ähnliche Erscheinungen eintreten, dies nicht durch eine einheitliche Ursache — Giftwirkung der Luft — erklärt werden kann, da diese Erscheinungen dann bei den meisten ebenfalls daselbst verweilenden Menschen eintreten müßten. Es kann sich in solchen Fällen nur um empfindsamere, erregbare Menschen handeln, und zwar in Folge Störung der Regulation von Körpertemperatur in einer veränderten Umgebung oder in Folge Ekelerregung durch

1) Klin. therap. Wochenschr. 1902, No. 16 u. 17.
2) Arch. f. Hyg. 1900, Bd. 38.

riechende Stoffe verschiedenen Ursprungs und ähnliche Ursachen.

*Über die Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in verdorbener Luft;* von F. Jean [1]). Zum Nachweis von Kohlenoxyd und größeren Mengen Kohlensäure in verdächtiger Luft bedient sich Verf. eines einfachen Apparates, welcher aus drei mit einander verbundenen Gaswaschflaschen und zwei zum Saugen dienenden 10 Liter Wasser enthaltenden graduierten ($^1/_2$ Liter-) Flaschen besteht. Die erste Waschflasche ist mittelst eines mit Watte gefüllten Röhrchens und eines Gummischlauches mit dem Raume, dessen Luft untersucht werden soll, verbunden. Dieselbe dient zur Bestimmung des Kohlenoxyds und enthält 50 ccm 0,1 %iger Palladiumchlorürlösung oder 1 %iger ammoniakalischer Silbernitratlösung. Die Reagentien setzen einen schwarzen Niederschlag ab, wenn 8 ccm Kohlenoxyd passiert sind. Die zweite Waschflasche dient zur Bestimmung der Kohlensäure und enthält 5 ccm $^1/_2$-Sodalösung und 45 ccm einer stark gefärbten Lösung des Farbstoffs „Blau $C_4B$". Die rotviolette Farbe dieses Reagenses geht in Blau über wenn 88 ccm Kohlensäure eingewirkt haben. Die dritte Waschflasche enthält konz. Schwefelsäure und wird an deren Gelbfärbung die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen organischen Verbindungen erkannt, die in schlechter Luft vorhanden sind. Bei der Benutzung des Apparates läßt man solange Luft durch denselben streichen, bis die Veränderung der Reagentien sichtbar wird und berechnet aus der vom Aspirator verbrauchten Wassermenge den Gehalt der Luft an Kohlenoxyd und Kohlensäure.

### Gebrauchsgegenstände.

*Eine Reihe von Seifenanalysen* veröffentlichte L. Friedrich [2]).

*Die Untersuchung von Seifen* geschieht nach P. Bohrisch [3]) in folgender Weise. Zur Bestimmung des Wassers werden 5 g Seife in möglichst dünne Scheibchen geschnitten, in einer mit Sand gefüllten und mit einem Glasstabe versehenen Porzellanschale mit dem Sande unter Zuhilfenahme von etwas Alkohol verrührt und dann auf dem Wasserbade, später im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gleichzeitig wird der Aschengehalt in 5 g Seife in der Weise ermittelt, daß zunächst in einer Platinschale auf dem Wasserbade vorgetrocknet und dann mit Hilfe eines Pilzbrenners verascht wird. In der Asche wird der Chlorgehalt nach Volhard bestimmt und als Kochsalz berechnet. Man löst die Asche in heißem Wasser, filtriert, setzt 100 ccm Wasser, 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm $n/_{10}$ Silberlösung hinzu, versetzt mit 1 ccm Eisenoxydammoniumsulfatlösung und titriert mit $n/_{10}$ Ammoniumrhodanid. Zur Bestimmung der Fettsäuren werden 5 g der in kleine Stückchen zerschnittenen Seife in einer

1) Compt. rend. 1902, 746. 2) 4. Bericht d. Ver. gegen Verf. der Lebensm. etc. in Chemnitz 1902, 132; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 851. 3) Chem.-Ztg. 1901, 395.

Porzellankasserole mit 200 ccm Wasser und 50 ccm n/2 Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und die klaren abgeschiedenen Fettsäuren auf einem gewogenen Filter (wie bei der Hehner-Zahl) gesammelt, bei 102° getrocknet und gewogen. Durch Veraschen der gewogenen Fettsäuren erhält man die in Wasser unlöslichen Füllmaterialien, wie Eisenoxyd, Gips etc. Das gesamte mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird in einen 500 ccm-Kolben gebracht, mit Wasser aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit n/10 Kalilauge titriert. Man erhält so das Gesamtalkali. Zur Bestimmung des freien Alkalis werden von Natronseifen 5, von Elaïnseifen 30 g in heißem absoluten Alkohol gelöst und durch ein glattes Filter gegeben. Nach dem Auswaschen mit heißem absoluten Alkohol wird der Filterrückstand in heißem Wasser gelöst, mit 50 ccm n/2 Schwefelsäure versetzt, aufgekocht und mit n/2 Kalilauge titriert. Man erhält das kohlensaure Alkali. Das alkoholische Filtrat wird mit dem Waschalkohol vereinigt, die Seifenlösung mit n/2 Schwefelsäure titriert und so das freie Alkali ermittelt. Als Beispiel für die Berechnung führt Verf. folgenden Fall (Elaïnseife) an. Gefunden: 43,79 % Wasser, 42,03 % Fettsäuren, 11,46 % Gesamtalkali (KOH), 0,13 % Chlornatrium, 0,57 % freies Alkali (KOH), 2,05 % kohlensaures Alkali ($K_2CO_3$), letzteres entspricht = 1,61 g KOH. Das an Fettsäuren gebundene Alkali ist gleich der Differenz von Gesamtalkali und freiem + kohlensaurem Alkali (als KOH), also hier = 11,46 —2,18 = 9,28. Da nun nach der Gleichung: Fettsäure + Alkali = Seife + Wasser 1 Mol. Wasser austritt, so muß zur Bestimmung der Reinseife von der Summe Fettsäure + KOH für jede Mol. KOH 1 Mol. $H_2O$ in Abzug gebracht werden. In vorliegendem Falle: $\frac{9,28 \times 18}{56} = 2,98$ = zu subtrahierendes Wasser. Also die Reinseife: Fettsäure + daran gebundenes Alkali —2,98. Resultat:
42,03 9,28
43,79 % Wasser, 48,33 % Reinseife, 0,57 % freies Alkali (KOH), 2,05 % kohlensaures Alkali ($K_2CO_3$), 0,13 % Kochsalz. Der Rest von 5,13 % wird als Glyzerin aufgefaßt.

*Schnelle Analyse von Seife;* von F. Telle[1]). 2 g Seife werden in 50—60 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung in einem graduierten Zylinder mit 10 ccm Normal-Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt und gewogen. Durch Titration der nicht verbrauchten Salzsäure wird der Gehalt an Gesamtalkali ermittelt. Die freien Alkalien (Karbonat und Hydroxyd) werden nach dem Verfahren von Divine[2]) bestimmt und verwendet Verf. an Stelle der N. Stearinsäurelösung eine alkoholische annähernd 1/10 N.-Ölsäurelösung. 2 g Seife, 50 ccm 90 %igen Alkohol und 20 ccm der Ölsäurelösung werden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 1/2 Stunde lang erhitzt und in gleicher Weise ein blinder Versuch mit 20 ccm Ölsäurelösung und 50 ccm Alkohol

1) Journ. Pharm. Chem. 1902, 121. 2) Vgl. dies. Ber. 1901, 623.

ausgeführt und beide Lösungen sodann mit $^{1}/_{10}$ N.-Natronlauge (Phenolphthaleïn als Indikator) zurücktitriert. Aus der Differenz der verbrauchten ccm Lauge kann die Menge des vorhandenen freien Alkalis berechnet werden.

*Zur Bestimmung des Chlornatriums in Seifen;* von A. R. Warnes [1]).

*Zuckerbestimmung in Glycerinseifen.* Unter dem Namen Glycerinseifen werden alle transparenten Seifen bezeichnet, selbst wenn sie kein Glycerin enthalten, ein Rohrzuckerzusatz von 10 bis 15 % ist dagegen in denselben häufig vorhanden. Den Zuckergehalt in diesen transparenten „sogenannten" Glycerinseifen bestimmt man nach Angabe von Freyer [2]) folgendermaßen: Man gibt zu einer warmen Lösung von 16,28 g Seife in 50 bis 100 ccm Wasser unter lebhaftem Schütteln etwas 10 %ige Chlorbaryumlösung. Die Flüssigkeit und der entstandene Niederschlag werden in einen Meßzylinder umgegossen und nach dem Erkalten auf 260 ccm aufgefüllt, wobei der erhaltene Niederschlag den Raum von 10 ccm einnimmt. Die nach dem Absetzen des Niederschlages klare Flüssigkeit wird nun polarisiert. Vermittelst Fehling'scher Lösung überzeugt man sich, ob reduzierender Zucker vorliegt oder nicht. Schließlich invertiert man 50 ccm der Flüssigkeit mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125, indem man fünf Minuten lang auf 70° C. erhitzt und polarisiert nach dem Erkalten auf 20° C. von neuem. Ist kein reduzierender Zucker vorhanden und entspricht die direkte Polarisation dem Gehalt an Rohrzucker, so kann auf das Nichtvorhandensein von Dextrin und Glykose geschlossen werden.

*Titrieren mit Phenolphthaleïn in alkoholischer Lösung.* Die Bestimmung freien Alkalis in Seifen geschieht gewöhnlich durch Titrieren der in Alkohol gelösten Seife unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indikator. Es ist bekannt, daß Seifen in wässeriger Lösung hydrolysieren, man hat dagegen bisher, anscheinend ohne jeden Beweis, angenommen, daß in alkoholischer Lösung eine Dissoziation nicht stattfinde. R. Hirsch [3]) glaubt nun den Nachweis führen zu können, daß dies irrtümlich ist, und daß die bei der Analyse von Seifen erhaltenen Zahlen, ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmungen von Fettsäuren mit einem vielleicht nicht unerheblichen Fehler behaftet sind. Zu den Versuchen wurde ein durch Destillation unter Zusatz von Natronlauge gereinigter Alkohol von 96 % benutzt. Jeder Alkohol ist mehr oder weniger sauer, es gelingt durch Destillation nicht, die Säure vollständig zu entfernen, da der Alkohol durch Oxydation oder Aufnahme von Kohlensäure sofort wieder saure Reaktion zeigt. Es ist daher notwendig, den zu den Versuchen dienenden Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zu neutralisieren. In 1 Liter Alkohol wurde 1 g reines Phenolphthaleïn aufgelöst, auf 100 ccm der zu den Analysen dienenden Flüssigkeiten wurden 5 ccm — 0,005 g zugegeben. 100 ccm neutrales destilliertes Wasser gaben mit $^{1}/_{10}$ ccm Normallauge eine intensive rotviolette Färbung; 100 ccm Alkohol dagegen färbten sich, ebenso behandelt, nur blaßrosa. Die Intensität der äthylalkoholischen Lösung war etwa 10 mal schwächer.

---

1) Chem. News 1902, 183; d. Chem. Centralbl. 1902, II, 1274.
2) Seifenfabrik. 1902, 311.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 2874; d. Pharm. Ztg. 1902, 827.

100 ccm Methylalkohol waren bei denselben Zusätzen fast gar nicht gefärbt. Das Verhalten der verschiedenen Lösungen erscheint beim Erwärmen noch auffallender: die Farbe der wässerigen Lösung geht stark zurück, die der alkoholischen Lösung dagegen wird immer stärker, allerdings ohne die Intensität der kalten wässerigen Lösung zu erreichen. Ob diese Erscheinungen in dem Übergang des Phthaleïns in die Chinonform begründet sind, oder ob Dissoziation oder Hydrolyse des Farbstoffes in Frage kommen, möge dahingestellt bleiben: jedenfalls geht aber aus den Versuchen hervor, daß auch bei Abwesenheit von Salzen das Eintreten einer Färbung nicht ohne Weiteres für das Vorhandensein freien Alkalis beweisend ist. Wird eine wässerige Phthaleïnlösung mit soviel Normalsäure versetzt, daß nur noch ganz schwache Färbung wahrnehmbar ist, und dann 1 % reines Natriumacetat darin aufgelöst, so ändert sich die Farbe nicht merklich; beim Erhitzen zum Sieden aber tritt Rotfärbung ein, das Acetat wird bei der höheren Temperatur hydrolysiert. Wird derselbe Versuch in alkoholischer Lösung wiederholt, so ist die Rotfärbung noch kein Beweis für die Hydrolyse, da sich die Flüssigkeit auch ohne Acetat beim Erwärmen rötet. Vergleicht man aber bei gleichen Verhältnissen die Färbung der alkoholischen Acetatlösung mit der Farbe reinen Alkohols, so findet man die Färbung im ersteren Falle außerordentlich viel stärker als im zweiten. Das Acetat wird also auch in alkoholischer Lösung hydrolysiert. Dasselbe nun ist, jedenfalls in noch viel höherem Maße, bei dem stearin- oder oleïnsauren Alkali der Fall. Die Rotfärbung einer alkoholischen mit Phthaleïn versetzten Seifenlösung ist also noch kein Beweis für die Gegenwart freien Alkalis. Der durch vorzeitiges Eintreten der alkalischen Reaktion verursachte Fehler läßt sich auf Grund folgender Beobachtung erheblich vermindern. Die durch hydrolytische Spaltung der Seife entstandene Rotfärbung ist im Vergleich mit der durch freies Alkali gebildeten nur gering. Man vergleicht daher die zu untersuchende Lösung mit einer siedenden Lösung von 5 mg Phthaleïn in 100 ccm Alkohol und $^1/_{10}$ ccm Normallauge. Erst wenn die Intensitäten beider Lösungen gleich sind, ist freies Alkali anzunehmen.

*Untersuchungen über die Löslichkeit von Metallseifen des Leinöls in gewissen Kohlenwasserstoffen*; von H. T. Vulté und H. W. Gibson[1]). Aus den zahlreichen mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß die Bleiseife aus den Lösungen aller Petroleum-Lösungsmitteln in weniger als einer Stunde abgeschieden wird, die Nickelseife mehrere Tage in Lösung bleibt und die Eisenseife eine permanente Lösung gibt, deren Gewicht sich durch Oxydation allmählich steigert. Letztere bildet bei Anwendung von gelinder Wärme ein ausgezeichnetes Trockenmittel. Die Manganseife steht jedoch in bezug auf trocknende Wirkung einzig da. Jede Metallseife ist in einem besonderen Lösungsmittel am leichtesten löslich, so daß kein Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel für alle Seife empfohlen werden kann.

*Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Wachses* stößt

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 215.

bekanntlich vielfach dadurch auf Schwierigkeiten, daß es nicht immer leicht gelingt, regelmäßige Kugeln zu erhalten. Wie S. Fokin[1]) mitteilt, kann man diese Klippe umgehen, wenn man von dem zu untersuchenden Wachs aus der Mitte Würfel ausschneidet, die Ecken abkantet und nach dem Erwärmen in 40 bis 45° heißem Wasser in der Hand Kugeln daraus formt. Eine ganz regelmäßige kugelige Form ist nicht nötig, doch müssen die Flächen glatt sein, der Durchmesser der Kugeln soll 1—2 cm betragen. Vor der Bestimmung müssen die Kugeln 2—3 Stunden abkühlen und werden dann in ca. 1/2 Liter Alkohol vom spez. Gew. 0,95 bis 0,97 gebracht, was für die Verdünnung oder Verstärkung des Alkohols am bequemsten ist. Das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit dem Wachs wird daran erkannt, daß die Kugeln in jeder Tiefe der Flüssigkeit schwimmen, oder, was richtiger ist, es wird der Punkt bestimmt, bei dem die Kugeln ein schwaches Bestreben zeigen, an die Oberfläche zu steigen, und der zweite Punkt, wo sie auf den Boden zu sinken streben. Aus diesen beiden Zahlen wird das arithmetische Mittel genommen. Zeigen sich an den Kugeln Luftblasen, so wird ein wenig in den Fingern gerollt.

*Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Wachses* schlägt Hugo Mastbaum[2]) vor, bei der Temperatur des siedenden Wassers auszuführen, da die Hagersche Schwimmprobe nicht ganz genaue Zahlen gibt. Er benutzt zu diesem Zwecke ein Regnaultsches Pyknometer. Die Fläschchen, mit dem filtrierten, etwas über 100° erhitzten Wachs gefüllt, werden an einer Drahtschlinge in ein mit siedendem Wasser gefülltes Becherglas gehängt. Um ein Überspritzen von Wasser zu verhindern, ist über den Hals des Pyknometers ein Schutzrohr von Glas gesetzt. Die Pyknometer wiegen 12—15 g und fassen etwa 25 g Wasser. Der Hals ist an der Basis etwas eingezogen, um die Befestigung des Drahtes zu erleichtern. Nach 1/4 bis 1/2 Stunde zieht man das Pyknometer soweit aus dem Wasser, daß der Hals oben aus dem Wasser reicht, nimmt das Schutzrohr ab und setzt schnell das etwas angewärmte Kapillarrohr auf. Verf. hat sein Pyknometer mit luftfreiem Wasser bei 15° ausgewogen. Die Resultate würden also D 100/15 zu definieren sein. Da die Flaschen aus Jenaer-Glas 16 III gefertigt sind, so könnten die Angaben mittelst der Tabellen von Paul Fuchs[3]) leicht auf Wasser von 4° eingerechnet werden.

*Beiträge zur Wachsanalyse.* Ferd. Jean[4]) kocht 1 g Wachs bis zur Lösung mit 80%igem Alkohol, läßt erkalten, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht bis zum Aufhören einer saueren Reaktion mit kaltem Alkohol aus und hat nunmehr Stearinsäure und Harz in Lösung, auf dem Filter Wachs, Talg, Paraffin und Ceresin unlöslich. Den Rückstand trocknet man zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure, wiegt und erhält Stearinsäure und

1) Westn. shirow. weschtsch. 1902, 3, 97; d. Chem.-Ztg.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 929. 3) Ebenda 1899, 26.
4) Ann. chim. anal. appl. 1901, 447; d. Chem. Centralbl. 1902, I, 336.

Harz als Gewichtsdifferenz. Aus der Lösung vertreibt man den Alkohol, nimmt mit Äther auf, gibt Zinkoxyd in geringem Überschuß zu, filtriert und wäscht mit Äther aus. Das Harz geht als ätherlösliches Zinksalz in das Filtrat, wird in ihm durch Salzsäure zersetzt, mit Petroläther ausgeschüttelt und, in gewogenem Schälchen abgedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. Das ermittelte Gewicht ist um 1,6 % zu erhöhen. Die Stearinsäure erhält man wieder als Gewichtsdifferenz. Einen event. Talggehalt berechnet J. aus dem nach dem Dichromatverfahren ermittelten Glyzeringehalte. Ein Vollwachs, das seiner äußeren Beschaffenheit nach dem Bienenwachse sehr ähnelte, hatte den Schmp. 58, bestand aus 47 % freien Fettsäuren, 50 % unverseifbarem Fett und 2 % verseifbarem Neutralfett.

*Einwirken des Bleichens auf Bienenwachs;* von Ragnar Berg[1]). Da es vorgekommen ist, daß ein Wachs, welches, vor dem Bleichen untersucht, nicht beanstandet, nach dem Bleichen aber als stearinhaltig beanstandet wurde, weil seine Säurezahl ungewöhnlich hoch und dementsprechend die Verhältniszahl sehr niedrig gefunden wurde, so hat Verf. eine Versuchsreihe über das Verhalten von Wachs vor und nach dem Bleichen angestellt. Stets vergrößert wird die Säurezahl, am wenigsten bei der Naturbleiche, am meisten bei der Chromsäurebleiche. Bei der Naturbleiche, gewöhnlich auch bei der Permanganatbleiche, bleibt die Esterzahl unverändert oder wird gar erhöht, während bei der Chromsäurebleiche stets eine Verminderung derselben durch Hydrolyse eintritt. Die Vergrößerung der Säurezahl ist stets so groß, daß das Verhältnis zwischen Säurezahl und Esterzahl herabgedrückt wird, oft so beträchtlich, daß man das Wachs als stearinhaltig beanstanden würde, wenn die qualitative Prüfung eine derartige Verfälschung nicht ausschließen würde. Eine weitere Folge ist, daß die Verseifungszahl bei dem gebleichten Wachs stets eine Kleinigkeit höher als bei dem gelben gefunden wird. Chromsäurebleichung erhöht die Jodzahl. Nur die auch sonst ziemlich merkwürdigen italienischen Wachssorten erleiden eine Erniedrigung ihrer Jodzahl, ebenso alle natur- oder durch Permanganat gebleichten Wachssorten. Die Buchnersche Zahl wird durch die Natur- und Permanganatbleiche ein wenig herabgesetzt. Bei der Chromsäurebleiche wird diese Herabsetzung durch die tiefgehende Hydrolyse nicht nur aufgehoben, sondern in den meisten Fällen sogar in einem Überschuß verwandelt. Auch hier bilden die italienischen Wachssorten eine Ausnahme, indem sich die Buchnersche Zahl trotz der hohen Säurezahl gleichbleibt oder gar sinkt. Die Refraktion des Wachses bleibt nach Natur- und Permanganatbleiche gewöhnlich unverändert oder zeigt sogar Neigung zu steigen. Auch hier zeigen die italienischen Wachse ein anderes Verhalten, indem ihre Refraktion nicht nur wie bei anderen Wachssorten nach der Chromsäurebleichung, sondern auch nach der Naturbleiche und nach der

1) Chem.-Ztg. 1902, 606.

Permanganatbleiche sinkt. Bei den naturgebleichten, sowie bei den mit Permanganat gebleichten Wachsen zeigt der Schmelzpunkt Neigung zu sinken, während bei den mit Chromsäure gebleichten Wachssorten der Schmelzpunkt oft um ein beträchtliches steigen kann. So stieg z. B. der Schmelzpunkt eines marokkanischen Wachses von 64,5 auf 67,5°, ja es sind sogar Fälle beobachtet worden, wo er bis auf 68° C. stieg.

*Über die Veränderung des Bienenwachses durch die chemische Bleiche;* von C. A. Wellenstein [1]). Verf. kam zu folgenden Resultaten: Durch den Bleichprozeß wurde der Schmelzpunkt des zweifellos reinen Rohwachses von 62,5° auf 63,5° erhöht. Durch Bleichung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde die Säurezahl beträchtlich erhöht (bis auf 24,7) während die Esterzahl unverändert blieb und sind demnach chemisch gebleichte Wachse mit einer Säurezahl von 24,7 und einer Verhältniszahl von 2,95, falls nicht andere Tatsachen vorliegen, nicht als gefälscht zu betrachten. Bei dem Gemische der freien Säuren des Wachses ist der Schmelzpunkt durch den Bleichungsprozeß von 68° auf 69,6, die Säurezahl von 51,47 auf 58,83 gestiegen. Der Schmelzpunkt des Myricins war vor und nach der Bleichung 64,5°; auch war die Esterzahl bei dem gebleichten, sowie ungebleichtem Wachs nahezu die gleiche, nämlich 92,67 bezw. 93,08. Eine Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure hatte demnach keine Veränderung der Ester hervorgerufen. Wegen der übrigen Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Über verfälschtes türkisches Wachs* veröffentlichte K. Dieterich [2]) folgende drei Analysen: Nr. 1. Hellgelbe Masse von glänzender Schnittfläche ohne jeglichen Wachscharakter, beim Schmelzen Geruch nach Harzen. Nr. 2. Rötlichgelbe Masse von wachsartigem Bruche, beim Schmelzen starker Harzgeruch. Nr. 3. Rötlichgelbe Masse von wachsartigem Bruche.

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt . . . . . . | 62° C. | 64° C. | 74° C. |
| Spez. Gew. bei 15° C. . . . | 0,938 | 1,014 | 1,016 |
| Säurezahl (direkt) . . . . . | 36,49 | 110,60 | 108,70 |
| Verseifungszahl (heiß) . . . | 44,52 | 120,12 | 126,84 |
| Esterzahl . . . . . . . . | 8,03 | 9,52 | 18,14 |
| Löslich in 90%igem Alkohol. | 20,6 % | — | 63,0 % |
| Säurezahl des Alkohollöslichen | 143,7 | — | 147,3 |
| Verseifungszahl desselben . . | 162,5 | — | 160,96 |
| Esterzahl . . . . . . . . | 18,8 | — | 13,66 |

Die unlöslichen Rückstände waren anscheinend Paraffin, die Konstanten des Alkohollöslichen liegen in den Grenzen der Werte für Fichtenharz, sodaß die drei „Wachse" (Kunstprodukte) aus Paraffin und Fichtenharz in wechselnden Mengen bestanden.

*Über eine ungewöhnliche Fälschung von Wachs;* von R. Berg [3]). Ein als reines Bienenwachs bezeichnetes Produkt aus Caiffa (Syrien) zeigte auf der glänzend glatten Schnittfläche weiße Punkte, die

1) Dissert. Würzburg 1901. Auszug: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1092. 2) Chem.-Ztg. 1902, 554. 3) Ebenda 310.

Messerklinge blieb beim Zerschneiden blank. Beim Schmelzen einer Probe wurde eine dicke, kaum flüssige Masse erhalten, bei deren Behandlung nach v. Hübl ein reichlicher weißer Bodensatz zurückblieb. Die Masse bestand aus 2,8 % Feuchtigkeit, etwa 46,7 % Bienenwachs, ca. 11,7 % Ceresin und 38,8 % Roggenmehl.

*Das sogenannte Vorwachs (Propolis)*, welches die Bienen zur Verklebung der inneren Wand der Stöcke benutzen, besteht nach eingehenden Untersuchungen von M. Greshoff und J. Sack [1]) aus 84 % aromatischem Harz, 12 % Wachs und 4 % in Alkohol löslichen Verunreinigungen. Der Hauptbestandteil des Wachses war Cerotinsäure, der des Harzes das sogen. Propolisharz der Formel $C_{26}H_{26}O_8$ mit dem Schmelzpunkt 66°.

*Afridi-Wachs oder Roghan.* Aus dem enthülsten ölhaltigen Samen der wilden Saflorpflanze (Carthamus oxycantha) wird in der Stadt Pashawer an der afghanischen Grenze ein klares, gelbes Öl von dünner Beschaffenheit, das beim Verbrennen eine viel geringere Wärme als alle anderen Öle entwickelt, ausgepreßt und „polli" genannt. Nach zwölfstündigem Kochen in irdenen Gefäßen wird dasselbe in große, flache, teilweise mit kaltem Wasser gefüllte Mulden gebracht und zu einer gallertartigen dicken Masse, „roghan" genannt, eingedickt. Dieses Produkt wird, in alten Petroleumkannen verpackt, an Darsteller von Afridi-Wachstuch in Lahore, Delhi, Bombay und Kalkutta versendet. Letztere versetzen es mit einer Mineralfarbe und ziehen es darauf vermittelst eines spitzen Griffels zu Fäden aus, die zur Herstellung kunstvoller Muster auf Zeug verwendet werden. Es ist ein wertvoller, wasserfester Stoff, der sich zur Herstellung von Linoleum, als Schmiermittel für Leder, sowie als vorzügliches Bindemittel für Glas und Glaswaren eignet. Nur Terpentin vermag es von den damit behandelten Sachen zu trennen. Die beim Kochen sich entwickelnden Dämpfe besitzen einen stechend-widerlichen Geruch, weshalb die Anlage einer solchen Fabrik der polizeilichen Erlaubnis unterliegt [2]).

*Zur Kenntnis der Wachsarten* veröffentlichten Greshoff und Sack [3]) folgende Beobachtungen: Das *Pisangwachs* von Musaarten bildet weiße, kristallinische Kuchen vom spezif. Gewicht 0,963 bis 0,970 bei 15° C. und schmilzt bei 79—81° C. Es ist selbst in kochendem Äthylalkohol nur sehr wenig löslich, in kochendem Terpentinöl und den anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Säurezahl 2 bis 3, Verseifungszahl 109. Beim Verseifen wurde Pisangcerylsäure $C_{24}H_{48}O_2$ mit dem Schmelzpunkte 71° C. erhalten. Der ebenfalls isolierte Pisangcerylalkohol schmilzt bei 78° und hat die Formel $C_{13}H_{28}O$. Bei der trockenen Destillation lieferte es einen bei 280° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine Säure $C_{27}H_{54}O_2$, welche sich von der Cerotinsäure durch den niedrigen Schmelzpunkt von 58° unterscheidet. — Das von Ficus ceriflua erhaltene *Gondangwachs* bildet außen braune, innen gelbliche Stücke

1) Pharm. Weekbl. 1902, No. 47; d. Pharm. Ztg. 1902, 966.
2) D. Pharm. Centralh. 1902, 655. 3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 177.

vom spezifischen Gewichte 1,015. Es ist in den bekannten Lösungsmitteln löslich und auch in kochendem Äthylalkohol löst sich der größte Teil, um sich beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Das mit Alkohol gereinigte Wachs schmilzt bei 63°. Aus ihm wurden die Ficocerylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 57° C. und der Ficocerylalkohol $C_{17}H_{28}O$ isoliert, dessen Schmelzpunkt bei 198° liegt. Nach seinen Eigenschaften bildet das Gondangwachs den Übergang vom Wachs zum Kautschuk. Bei der trockenen Destillation wurde eine wässerige, aus Essigsäure und Propionsäure bestehende Fraktion und eine ölige Flüssigkeit erhalten. Letztere enthält einen bei 220° siedenden, farblosen, fluorescierenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$, sowie zwei krystallisierende Körper, eine bei 55° schmelzende Säure $C_{12}H_{24}O_2$ und einen Alkohol $C_{44}H_{88}O$ vom Schmelzpunkt 51°. — Bei der trockenen Destillation des *Bienenwachses* erhielten die Verfasser einen bei 240 bis 250° übergehenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, der auch aus dem Petroleum isoliert worden ist, einen festen, bei 63° schmelzenden Körper, der wahrscheinlich die Formel $C_7H_{14}O_2$ besitzt, und einen bei 56° schmelzenden Körper der Olefinreihe.

*Ueber den Einfluß des Wassergehaltes auf den Flamm- und Entzündungspunkt des Petroleums;* von J. Matuschek[1]). Verf. fand bei einem trüben Petroleum, dessen milchiges Aussehen von fein verteilten Wassertröpfchen herrührte, einen hohen Entflammungspunkt. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden ergaben, daß der Wassergehalt eines mit bituminösen Destillationsprodukten verunreinigten Petroleums den Flamm- und Entzündungspunkt erhöht und zwar entsprechend dem Wassergehalt.

*Zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmierölen;* von A. Zega[2]).

*Zur Bestimmung der Viscosität von Schmierölen;* von R. Kissling[3]).

*Zur Bestimmung der Verdampfbarkeit schwerer Mineralöle* gibt D. Holde[4]) einen Apparat an.

*Die Prüfung der Konsistenz der Mineral-Maschinenfette;* von R. Kissling[5]).

*Über Untersuchungen von Paraffinkerzen;* von Holde und Schwarz[6]).

*Monographie der Ersatzmittel für Seide. Die künstliche Seide und ihr Nachweis in Geweben;* von H. Duyk[7]).

*Analytische Methoden zur Bestimmung der wichtigsten Seidenerschwerungsmittel;* von W. Massot[8]).

Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen *künstlichen Textilfasern*

---

1) Österr. Chem.-Ztg. 1901, 204. 2) Chem. Ztg. 1902, 734; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 855.
3) Chem. Rev. Fett u. Harzind. 1902, 201; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 855. 4) Mitt. Königl. Techn. Versuchsanst. 1902, 67; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 856.
5) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1902, 179; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 857. 6) Mitt. Königl. Techn. Versuchsanst. 1902, 241. 7) Bull. Assoc. Belge Chim. 1901, 166; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 282. 8) Zeitschr. ges. Textilindustr. 1901, 721, 737, 753, 769; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 284.

weichen, wie J. Westergren[1]) hervorhebt, sehr merklich von einander ab. Sowohl natürliche wie künstliche Seide, ausgenommen die Gelatineseide, besitzt das Vermögen, das polarisierte Licht doppelt zu brechen. Zwischen Textilfasern aus Baumwolle und Holzzellstoff findet sich derselbe Unterschied, wie zwischen den genannten Rohmaterialien. Die Doppelbrechung hat also ihren Grund in der atomistischen Struktur der Molekel. — Das Roßhaar besteht bekanntlich aus ziemlich dicken Fäden, aus Kollodium kann man solche nicht direkt herstellen, weil sie dann gar zu spröde und schwach werden. Dagegen können mehrere Fäden unmittelbar zu einem Faden zusammengebracht werden, noch ehe das Koagulieren stattgefunden hat. Sie erstarren dann zusammen. Das künstliche Roßhaar scheint in dieser Weise von den Vereinigten Kunstseide-Fabriken in Frankfurt a. M. hergestellt zu werden, welche Firma auch ein künstliches Material für Perücken bereitet. — In chemischer Beziehung ist folgendes zu bemerken. Die künstlichen Fasern büßen im feuchten Zustande eine großen Teil ihrer Zugfestigkeit ein. In konzentrierter Schwefelsäure schwillt die Kunstseide aller Art auf und löst sich beim Erwärmen. Konzentrierte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur die Naturseide, aber nicht die Kunstseide an. 40%ige Kalilauge löst schnell die Gelatineseide, die anderen Sorten schwellen nur auf, lösen sich aber nicht. Beim Erwärmen lösen sich die meisten mit Ausnahme der Paulyschen Seide und Viskoseseide. Die Kollodiumseide ist vielleicht durch die Nitrierung zu sehr in ihrer Struktur verändert, um nach erfolgter Denitrierung der Lauge zu widerstehen. Die Kunstseide wird durch Lauge gelb gefärbt, die Naturseide nicht, was zur Entdeckung von eingemischter Kunstseide dienen kann, obwohl die gelbe Farbe nur in der warmen Lösung hervortritt. Von Chlorzinkjod wird Kollodiumseide blauviolett, Celluloseseide graublau bis grauviolett gefärbt. Gelatineseide und Naturseide werden gelb und zerfallen nachher. Der Stickstoffgehalt der Naturseide beträgt gegen 16,6 %, der der Kunstseiden nur Spuren 0,07—0,15 %. Die Färbung der Kunstseiden bietet besondere Schwierigkeiten wegen der geringen Festigkeit der Fäden in Wasser.

*Die Identifizierung der künstlichen Seide und die Bestimmung derselben in gemischten Geweben* besprach Duyk[2]). Die mit Zellulose bereitete Seide zeigt unter dem Mikroskop amorphe Stäbchen ohne einen zentralen Gang. Verdünnte Schwefelsäure, dann Jodwasser geben die charakteristische blaue Färbung der Zellulose. Kupferammoniak löst die Fasern fast augenblicklich, was diese von den natürlichen Pflanzenfasern unterscheidet, die vorher mehr oder weniger anschwellen. Nickelammoniak wird vom Verf. empfohlen, um künstliche von natürlicher Seide zu unterscheiden und nachher quantitativ zu trennen; letztere löst sich darin, während die erstere nicht angegriffen wird. Künstliche Seide wird animalisiert, d. h. mit einem besonderen Firnis glänzend gemacht. Dieser Firnis wird mit Fibroin oder Lanigeninsäure bereitet; diese Stoffe stammen aus dem Abfall natürlicher Seide bezw. Wolle, welcher Abfall in alkalischen Lösungen gelöst wird.

*Künstliches Roßhaar*. Ein Faden von der dem Roßhaar entsprechenden Dicke aus Baumwolle, Ramie, Zellulose, Viskose, Nitrozellulose, künstlicher Seide oder dergl. wird durch ein entsprechendes der bekannten Lösungsmittel, wie Kupferoxydammoniak, Chlorzink, Ätheralkohol oder Schwefelsäure, hindurchgeführt, wodurch die einzelnen Fasern des Fadens so erweicht oder aufgelöst werden, daß sie sich zu einem einzigen, vollkommen homogenen Faden von glatter und geschlossener Oberfläche vereinigen. Sodann wird dieser Faden durch eine Erstarrungsflüssigkeit gezogen oder der Luft ausgesetzt, um die weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten. Um etwaige fehlerhafte Stellen des Fadens zu verbessern, kann er darauf

1) Chem.-Ztg. 1902, 116.
2) Assoc. belge d. Chim.; d. Chem.-Ztg. 1901, 266.

noch mit Gummilösung, Gelatine oder Kollodium weiter behandelt werden. D. R.-P. 129420. Verein. Kunstseidenfabr. A.-G., Frankfurt a. M.

*Ueber das Vorkommen löslicher Antimonverbindungen in Kleidungsstoffen;* von K. B. Lehmann und Franz Göbel[1]). Die Baumwollenfärberei verwendet und verwendete früher in weit größerem Umfange als jetzt Antimonverbindungen zum Beizen von Stoffen. Bei der bekannten, einst therapeutisch benützten Eigenschaft der Antimonverbindungen, Hautentzündungen hervorzurufen, ist es nicht zu verwundern, daß nachlässig hergestellte farbige Stoffe gelegentlich beim Tragen zu Hauterkrankungen führten. Verff. haben neuerdings eine größere Zahl von Baumwollstoffen auf wasserlösliche Antimonverbindungen untersucht und berichten über die erhaltenen Ergebnisse. Nach ihnen gehört es jedenfalls zu den großen Ausnahmen, wenn Stoffproben heute nennenswerte Mengen wasserlöslicher Antimonsalze enthalten. Verff. konnten derartige Stoffe nicht finden, nur Antimonspuren, die man als belanglos bezeichnen kann, waren nachzuweisen, d. h. Mengen von 0,1—0,3 mg in 100 qcm Stoff oder etwa 4—10 mg in 100 g Stoff.

*Ein schwarzer Schleier*, der bei seiner Trägerin eine Hautentzündung hervorgerufen hatte, war, wie H. Schlegel[2]) fand, mit einem nicht näher zu charakterisierenden Teerfarbstoff gefärbt unter Anwendung einer Zinnbeize.

*Verwendung des Diphenylkarbazids zum Nachweis der Chromsäure in der mit Chromgelb gefärbten Baumwolle;* von P. Cazeneuve[3]). Zwecks Ausführung der Probe übergießt man ein 2—3 cm langes Stückchen des betreffenden Fadens in einem Reagensglase mit 1 ccm 10%iger Kalilauge. Ist der Faden mit Chromgelb (Bleichromat) gefärbt, so wird er durch diese Prozedur sofort farblos. Wird die Masse nunmehr mit Essigsäure stark angesäuert und ein wenig Diphenylkarbazid oder Diphenylkarbazidacetat zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich schön violett.

*Die einheitliche Trockengewichtsbestimmung von Papierstoffen* bespricht E. Falk[4]). Karstens[5]) schlägt vor, sich auf folgende Punkte zu einigen: 1. Es sollen von jeder Sendung 2—10 % der Ballen nachgewogen und geöffnet werden. 2. Aus jedem geöffneten Ballen soll auch eine Probe zum Trocknen genommen werden, die ein Durchschnittsmuster dieses Ballens gibt. 3. Jede einzelne Probe sollte nicht unter 500 g, bei feuchtem Stoff sogar bis 1000 g wiegen. 4. Die Proben sind sofort nach Entnahme abzuwiegen. 5. Das Trocknen darf nur bei einer Temperatur von wenig über 100° erfolgen und muß bis zum Erhalten eines konstanten Gewichts erfolgen. — Daneben sind auch noch andere Bestimmungen wünschenswert, wie z. B. über die Arten der Probeentnahme u. s. w.

*Die Behandlung des Papiers zur mikroskopischen Untersuchung;* von W. Herzberg[6]).

*Farbreaktion auf Holzstoff;* von Albert Kaiser[7]). Gleiche Volumina furfurolfreien Amylalkohols und konzentrierter Schwefelsäure werden im Wasserbade auf etwa 90° erwärmt, bis geringe Gasentwickelung auftritt. Die so erhaltene kalte Amyl-Schwefelsäure hat die Eigenschaft, Holzstoff je nach Quantität rot, violett bezw. intensiv indigblau zu färben. Betupft man z. B. Zeitungspapier, Fichtenholz etc. mit obigem Reagens, so entsteht zuerst eine grünliche, später schön blaue Farbe. Reines schwedisches Fil-

1) Arch. f. Hyg. 1902, 116. 2) Chem.-Ztg. 1901, 672.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 25, 761—62. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, No. 24. 5) Ebenda 1902, 47 u. Chem.-Ztg. 1902, 149.
6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 281.
7) Chem.-Ztg. 1902, 335.

trierpapier wird nur rot gefärbt, geringere Qualitäten violett. Beschleunigt werden die Reaktionen durch Aufblasen von Luft und gelindes Erwärmen. Beim Waschen mit Wasser nehmen die Färbungen einen helleren Ton an. Nach J. Hertkorn[1]) ist diese Reaktion nicht nur auf Amylschwefelsäure beschränkt, sondern allen Alkylschwefelsäuren und aromatischen Sulfosäuren mehr oder weniger eigen. Besonders die letzteren, vom Benzol aufwärts bis einschließlich zum Anthracenöl, zeigen starke Färbungen mit Holzstoff, während Zellulose ungefärbt bleibt. Die ziemlich beständigen tiefroten und blauen Färbungen geben die hochmolekularen Alkohole und aromatischen Kohlenwasserstoffe leichter und stärker als die niederen Glieder. Die Solventnaphtasulfosäuren geben tiefindigblaue, die Anthracenölsulfosäuren und ihre Oxydationsprodukte prachtvolle rote Färbungen. Die Färbungen mit Naphtalinmonosulfosäure sind schwach und wenig charakteristisch.

*Zur Bestimmung des Kautschukgehaltes von Gummiwaren* empfiehlt Heintz[2]) statt der üblichen Bestimmung aus der Differenz die Bestimmung durch Elementaranalyse, durch Ermittelung des darin enthaltenen Wasserstoffes unter der Annahme, daß der Kautschuk zu ungefähr 97 % aus einem Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{16})x$ besteht. Die außer Kautschuk noch in den Fabrikaten vorhandenen organischen Stoffe müssen vorher durch geeignete Lösungsmittel entfernt werden, und zwar unverseifbare Öle durch Äther, Asphalt durch Nitrobenzol, Faktis durch alkoholische Natronlauge. Dann wird die Probe ausgewaschen, getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen unter Vorlegung von Bleichromat zur Aufnahme des vorhandenen Schwefels. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind, namentlich für technische Analysen, zufriedenstellend.

*Gegen die Analyse von Kautschukwaren* nach der Methode von Heintz machen Frank und Marckwald[3]) folgende Einwände: 1. Falls größere Mengen Beschwerungsmittel vorhanden sind, müssen diese erst zum größten Teile entfernt werden, da sonst die Extraktion der organischen Bestandteile nicht quantitativ möglich ist. 2. Die bei der Extraktion der Faktis angewendete alkoholische Kalilauge ist nur durch langwieriges Auspressen mit siedendem Wasser zu entfernen, und dann muß zur Entfernung des Wassers bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. 3. Neben der Wasserstoffbestimmung muß auch eine Kohlenstoffbestimmung stattfinden. 4. Eine qualitative Bestimmung der Beschwerungsmittel ist nicht zu umgehen, da das Vorhandensein flüchtiger Metalle oder von Carbonaten die Bestimmung der Beschwerungsmittel durch Wägung des Rückstandes im Verbrennungsschiffchen unmöglich macht. 5. Die Analyse wird auch dadurch ungenau, daß der Gehalt des gereinigten Kautschuks an dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu 97 % angenommen werden soll. Auch O. Mayer[4]) hält es für fraglich, daß man aus der Wasserstoffbestimmung nach Heintz einen sicheren Anhalt für den Kautschukgehalt von Kautschukwaren gewinnen kann, namentlich wenn neben Ceresin und Faktis andere jetzt vielfach zur Verwendung kommende Ersatz-

1) Chem.-Ztg. 1902, 682. 2) Ebenda 247. 3) Ebenda 335.
4) Ebenda 481.

stoffe zugegen sind. Die Bestimmungsart der organischen Substanzen ändert sich je nach ihrer Beschaffenheit von Fall zu Fall, so daß sich für Kautschukuntersuchungen ein in allen Fällen anwendbares Verfahren nicht wird finden lassen.

*Beiträge zur Kenntnis über die im Handel befindlichen Zündwaren und über ihre Untersuchung;* von Carl Fischer[1]). Der Verfasser teilt die Zündwaren je nach der Natur der Zündmasse ein in solche mit weißem Phosphor, in solche ohne Phosphor und solche ohne weißen Phosphor. Die erste Klasse ist die am längsten bekannte. Derartige Zündwaren werden im allgemeinen in der Weise hergestellt, daß man möglichst fein verteilten Phosphor mit leicht Sauerstoff abgebenden Körpern (Baryumchromat, Bleisuperoxyd, Bleinitrat, Mangansuperoxyd, Mennige, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Kalium-, Natriumchlorat, -nitrat etc.) mit einem zur Erhöhung der Reibung dienenden Zusatze (Füllstoffe wie Bimssteinpulver, Kreide, Glaspulver, Infusorienerde, u. s. w., die zuweilen mit Smalte, Ultramarin u. ä. gefärbt sind) und einem Bindemittel (Leim, Gummi, Dextrin, Traganth, Eiweiß etc.) zu einer möglichst gleichmäßigen Masse verarbeitet. Die Menge des Phosphors in diesen Zündmassen beträgt zwischen 6 und 18 %. Bei der zweiten Klasse, welche die sogenannten Sicherheitszündhölzchen repräsentiert, die sich nur an besonderen Reibflächen entzünden, enthalten in der Zündmasse als Hauptbestandteil Kaliumchlorat und andere oxydierende uud brennbare Stoffe, aber keinen Phosphor. Häufig sind der Masse zur Milderung der Explosion indifferente Stoffe — Ocker, Umbra, Glaspulver, Seesand u. dergl. — zugemischt. Die Reibfläche wird aus einem Gemisch von amorphem Phosphor mit Schwefelantimon oder Schwefelkies und feinem Glaspulver hergestellt. Zu der dritten Klasse gehören die Zündwaren, welche keinen weißen Phosphor enthalten und trotzdem an jeder Reibfläche entzündbar sind. Die Zündmasse ist entweder mittels amorphen Phosphors hergestellt, oder der Phosphor ist durch andere leicht entzündliche Stoffe ersetzt (Schwefel, Schwefelphosphor, Schwefelantimon, Rhodanmetalle, Cyanmetalle, Kohle, kohlenstoffhaltige Verbindungen wie Stearate, Naphthalin, Phenanthren, Schellack, Harze etc.). Als Sauerstoff abgebende Mittel haben hierbei außer den oben erwähnten Kaliumpermanganat, Nitrocellulose und andere Nitrokörper Anwendung gefunden. Als Träger der Zündmasse dienen zumeist Holzstäbchen oder Wachskerzen, welche am Ende mit Schwefel, Harz, Wachs, Stearin, Paraffin u. ä. überzogen sind, um eine Übertragung des Feuers von der Zündmasse auf die Hölzchen etc. zu erzielen. Zur Verhütung des Nachglimmens bei Sicherheitszündhölzern imprägniert man die Hölzer mit Phosphorsäure, Ammoniumsulfat und -phosphat, mit Lösungen von Alaun, Magnesiumsulfat, Borsäure etc. Die Fragen, welche bei der Untersuchung von Zündwaren zu beantworten sind, lauten: 1. Enthält die Zündmasse weißen Phosphor? 2. Welches sind die sonstigen

1) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 1902, 300.

Bestandteile der Zündmasse? 3. Wie verhalten sich die Zündhölzer gegen die Einwirkung von feuchter Luft? 4. Wie ist das sonstige physikalische Verhalten? (Entzündungstemperatur, Verhalten gegen Schlag und Stoß, Verhalten beim Anreiben und Abbrennen.) Bei der Prüfung der Zündmasse auf Phosphor nach dem Verfahren von Mitscherlich stört vorhandenes Kaliumchlorat den Nachweis, indem die aus dem Chlorat auf Zusatz von Schwefelsäure freigemachte Chlorsäure den Phosphor zu phorphoriger oder Phorphorsäure oxydiert und dadurch die Verflüchtigung und das Leuchten des Phosphors verhindert. Man wendet zur Vermeidung dieser Störung zweckmäßig Weinsäure statt Schwefelsäure zum Ansäuern an. Der Verfasser beschreibt eingehend die von ihm angewandten Methoden zur qualitativen und quantitativen Prüfung der Zündmassen, namentlich auch die Prüfung auf Cyanverbindungen, welche nach einigen Patentvorschriften der Masse zugesetzt werden sollen. Von besonderem Werte sind die Mitteilungen des Verfassers über die Prüfung der Zündwaren hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften — Verhalten gegen Feuchtigkeit, Entzündungstemperatur, Entzündbarkeit an Reibflächen, Verhalten gegen Schlag und Stoß. Zu diesen Prüfungen werden neue Apparate und Methoden angegeben, die in ihren Einzelheiten hier nicht beschrieben werden können. Der interessanten Arbeit ist eine Zusammenstellung der in Deutschland auf Zündmassen und Massen für Reibflächen erteilten Patente beigefügt, in einer weiteren Anlage sind die nach den angegebenen Methoden bei der Untersuchung von 30 verschiedenen Sorten gewonnenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Durch die vorliegende Arbeit hat die spärlich vorhandene Literatur über die Zündwaren und deren Prüfung vom hygienischen und chemischen Standpunkte eine wesentliche Bereicherung erfahren.

*Die Bedeutung der hygienisch wichtigen Metalle (Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Zinn und Zink) im Haushalt und in den Nahrungsgewerben;* von K. B. Lehmann [1]).

*Über die Abgabe von Schwermetallen (Blei, Eisen, Zinn, Antimon) von irdenen und emaillierten Gefäßen an Essigsäure;* von K. B. Lehmann [2]). Verf. fand, daß bei der Auskochung von 30 glasierten Tongeschirren mit 4%iger Essigsäure folgende Mengen Blei in Lösung gingen: Bei 10 Stück 0, bei 7 Stück 1—5 mg, bei 6 Stück 5—10 mg, bei 2 Stück 29 und 42 mg, bei 5 Stück 180—300 mg im Liter. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Ferner zeigte es sich, daß größere Bleimengen nur bei erstmaligem Auskochen in Lösung gingen, kleinere Mengen aber auch später noch. Bei der Untersuchung von emaillierten Eisengeschirren wurde festgestellt, daß von der

1) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 1902, 119; Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1902, 277.
2) Münch. med. Wochenschr. 1902, 340.

Emaille kleine Mengen Zinn an essigsaures Wasser abgegeben wurden. In einem Falle gingen 31 mg Antimon im Liter über.

*Untersuchungen von Geschirren aus Aluminiumlegierungen auf die Löslichkeit ihrer Bestandteile in Gegenwart saurer und alkalischer Flüssigkeiten* ergaben nach A. J. Gramatschikow[1]), daß bei einer Legierung bestehend aus 94–95 % Aluminium, 2,7 bis 3 % Kupfer und etwa 1 % Magnesium sich 0,028—1 g Aluminium lösten, bei alkalischer Flüssigkeit noch energischer. Kupfer löste sich nur in minimalen Mengen, höchstens 0,005 bei $2^1/_2$ stündigem Kochen einer 2 %igen Essigsäure. Die aus genannter Legierung hergestellten Geschirre sind nach Verf. der Gesundheit nicht schädlich und zum Gebrauche zulässig.

*Über die Untersuchung der Glasuren von Tonwaren;* von V. de Luynes[2]). Um die Glasur von der Unterlage abzulösen, macht Verf. die Oberfläche des zu untersuchenden Gefäßes etwas rauh und überzieht dieselbe mit einem Pinsel mit einer Leimschicht. Nach dem Trocknen in einem Trockenofen wird der Leim durch Behandeln mit Wasser entfernt und die sich gleichzeitig damit ablösenden Glasurstücke werden auf einem Filter gesammelt.

1) Tagebuch des 11. Kongr. russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg 1901, 432. 2) Compt. rend. 1902, 480.

# VII. Toxikologische Chemie.

*Kritische Gänge auf forensisch-chemischem Gebiete;* von C. Mai [1]).

*Zur Toxikologie des Phosphors;* von Konrad Stich [2]). Über die Wirkungen des Phosphors bei Vergiftungen stehen sich im wesentlichen folgende zwei Ansichten gegenüber: 1. daß Verbindungen des Phosphors ihre giftige Wirkung auf den Organismus äußern, 2. daß der Phosphor in Substanz wirke. Erstere Ansicht ist allgemein damit bekämpft, daß die Oxydationsprodukte des Phosphors in so kleinen Mengen, wie sie in Frage kommen können, den menschlichen Organismus nicht gefährden. Eine Reihe von Untersuchungen, die Verf. über das Verhalten des Phosphors zum Sauerstoff und Terpentinöl anstellte, scheinen ihm geeignet, die Art der Wirksamkeit dieses bekannten Antidots dem theoretischen Verständnis näher zu bringen und damit auch dem Mechanismus der Phosphorwirkung selbst. Verf. ist dadurch zu der Annahme gekommen, daß der Phosphor im Organismus als Sauerstoffüberträger zur Geltung kommt und als solcher die toxikologischen Erscheinungen herbeiführt. Er beeinflußt den normalen Verlauf der Oxydation, ohne zunächst selbst oxydiert zu werden. Diese Hypothese ist gestützt erstens durch die Tatsache, daß selbst die stärksten Oxydationsmittel, die wir kennen, z. B. Chlor in statu nascendi, Brom, rauchende Salpetersäure, Jod in Jodkaliumlösung und reiner Sauerstoff nicht imstande sind, Phosphordämpfe, wie sie beim Mitscherlichschen Phosphornachweis entstehen, höher als zu 40—50 % zu oxydieren. Auch haben Versuche des Verf. dargetan, daß Phorphor in verdünnten Lösungen (1 : 1000) sehr schwer von $O_2$ angegriffen wird. Einen zweiten Beweis für seine Theorie erblickt Verf. in den Beziehungen des Phosphors zu den Terpenen. Man hat sich bisher von der Wirkung des ozonisierten Terpentinöles bei der Phosphorvergiftung die Vorstellung gemacht, daß durch Zusammentritt der beiden Körper eine wenig giftige Verbindung, die terpentinphosphorige Säure entsteht. Letztere wollen Köhler und Busch durch Erwärmen von farblosem Phosphor mit Terpentinöl dargestellt haben. Verf. weist nach, daß die spermacetiartige Masse, die sich aus konzentrierter Phosphorterpentinöllösung abscheidet, aus reinen Phosphorkristallen besteht. Der durch Vermittelung von Phosphor dem Terpentinöl angelagerte Sauerstoff wird, wie Versuche ergaben, nicht zur Oxydation von Phosphor benutzt. Der Phosphor verdampft aus Terpentinöllösungen äußerst schwer und oxydiert sich darin sehr langsam. Bei der Einnahme von ozonisiertem Terpentinöl bei Phosphorvergiftungen beschränkt das Öl die Phosphorverdunstung und der Nachschub vom Magendarmkanal aus wird für das Gewebe unbedeutend.

*Über den Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen;* von

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1106.
2) Münch. med. Wchschr. 1902, 1347.

P. E. Alessandri[1]. Verf. hat die Versuche von Binda[2]) nachgeprüft und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Bei Gegenwart selbst minimaler Mengen von Phosphor kann man im Dunkeln das Leuchten leicht beobachten, wenn man kleine Mengen des Untersuchungsobjektes auf erhitzte Glasplatten bringt. Kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz sind mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff zu behandeln, die Dämpfe in Lösungen von Molybdänsäure oder Silbernitrat zu leiten und darin eventuell entstehende Niederschläge zu untersuchen. Der Verdampfungsrückstand der Schwefelkohlenstofflösung ist nach Dusart-Blondlot zu prüfen.

*Die Mitscherlichsche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol;* von J. Habermann und A. Oesterreicher[3]. Zu den Substanzen, welche das Eintreten des Phosphorleuchtens verzögern, gehört auch Alkohol. Derselbe vermag nach H. sogar unter Umständen es dauernd verhindern, wenn z. B. die Mengen von Phosphor sehr gering sind. Nach den Versuchen der Verff. tritt jedoch beim Destillieren einer Flüssigkeit, welche neben giftigem Phosphor geringere oder größere Mengen Alkohol enthält, auch bei den zuerst übergehenden Anteilen das für Phosphor charakteristische Leuchten auf, wenn man diese alkoholreichen Fraktionen mit genügenden Mengen Wasser in Berührung bringt. Dazu wird der Destillationsapparat in der Weise abgeändert, daß der Kork des absteigenden Teiles, in welchem das Destillationsrohr einmündet, doppelt durchbohrt ist, und daß in die zweite Bohrung ein mit Wasser gefüllter Tropftrichter eingefügt wird. Die Destillation erfolgt wie bisher im dunkelen Raume. Sobald die übergehenden Dämpfe in den absteigenden Teil des Apparates eintreten, öffnet man den Hahn des Tropftrichters, worauf bei Gegenwart von Phosphor sofort das Leuchten im Kühlrohre eintritt.

*Phosphornachweis bei Terpentinöl-Medikation;* von C. Stich[4]. Da durch Terpentinöl das Leuchten des Phosphors verhindert wird, ersteres aber bei Phosphorvergiftungen häufig als Gegengift gegeben wird, so schlägt Verf. ein neues Verfahren zum Phosphornachweis in solchen Fällen vor. Die Substanz wird etwa 250 ccm Benzol öfters ausgeschüttelt und letzteres abfiltriert. Die Filtrate werden bei Eiskühlung abdestilliert und das Destillat nach Zugabe von etwas Terpentinöl bei mäßigem Luftstrom, der mit der Luftpumpe reguliert wird, in flachen Schalen unter breiten Recipienten abgedunstet, wobei die Ausscheidung von charakteristischen, feinen tannennadelförmigen Kristallskeletten oder häufig eine solche von kleinen Tropfen erfolgt, falls Phosphor vorhanden ist.

*Die Rolle der Hypophosphite bei Untersuchungen auf Phosphor* versuchte Th. Panzer[5]) aufzuklären, indem er das Verhalten von unterphosphorigsaurem Calcium im tierischen Organismus von neuem studierte. Wenn es sich um den chemischen Nachweis einer Phos-

1) L'Orosi 1901, 397. 2) Vgl. dies. Ber. 1901, 630. 3) Ztschr. anal. Chem. 1901, 761. 4) Pharm. Ztg. 1902, 567. 5) Ztschr. f. Unters. d Nahr.- u. Genußm. 1902, 1; d. Pharm. Ztg. 1902, 99.

phorvergiftung handelt und elementarer Phosphor in den Untersuchungsgegenständen nicht aufgefunden wird, so pflegt man, wie bekannt, nach phosphoriger Säure zu suchen. Hierzu bedient man sich in der Regel des Dusart-Blondlotschen Verfahrens. Nun hat Dusart schon nachgewiesen, daß die unterphosphorige Säure bei Anwendung seiner Methode dieselben Erscheinungen zeigt, wie die phosphorige Säure, und deshalb ist, wenn in einem gegebenen Falle die Dusart-Blondlotsche Methode ein positives Ergebnis liefert, nicht ohne weiteres der Rückschluß auf die Anwesenheit von phosphoriger Säure, bezw. auf eine Phosphorvergiftung gestattet, sondern es muß immer noch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß dem betreffenden Individuum Hypophosphite einverleibt wurden. Erst wenn dies während der letzten Tage vor dem Tode nachweislich nicht der Fall gewesen ist, darf auf eine Vergiftung mit Phosphor geschlossen werden. Panzer fand nämlich, daß einem Hunde einverleibtes unterphosphorigsaures Calcium rasch und recht vollständig resorbiert wird, den Organismus durchwandert, ohne irgendwo zurückgehalten zu werden, und sehr rasch wieder ausgeschieden wird. Die Ausscheidung dürfte jedenfalls innerhalb 24 Stunden beendet sein. Die Tatsache, daß in den Organen kein Hypophosphit gefunden wurde, möchte Verf. allerdings nicht so deuten, als ob wirklich keines darin vorhanden gewesen wäre, sondern er möchte meinen, daß das Dusart-Blondlotsche Verfahren zu wenig empfindlich ist, um die geringen, in den Organen enthaltenen Spuren von unterphosphoriger Säure nachzuweisen.

*Phosphorvergiftung durch Phosphorlebertran mit tödlichem Ausgange.* Einen sehr interessanten Fall einer tödlichen Phosphorvergiftung mit Phosphorlebertran durch eine ganz gebräuchliche Gabe 0,01 : 100, wovon täglich 2 Teelöffel zu nehmen waren, veröffentlichte Nebelthau[1]). Dem zweijährigen Kinde waren 6 Teelöffel des Lebertrans innerhalb 60 Stunden verabreicht worden. Da das kräftige, gesunde, nur etwas rhachitische Kind an ausgeprägter Phosphorvergiftung gestorben war, so lag der begründete Verdacht einer falschen Rezeptanfertigung vor. Die Phosphorbestimmung wurde von Volhard und Kugel folgendermaßen ausgeführt: Aus 50 ccm der Phosphor-Lebertranlösung wurde der Phosphor in vorgelegte Jod-Jodkaliumlösung überdestilliert und die Oxydation desselben durch Einleiten von Chlor bewerkstelligt. Diese Methode ist einfacher, als das Einleiten des überdestillierten Phosphors in Silberlösung und Oxydation mit Königswasser nach Angabe von Scherer. Es stellte sich heraus, daß nur $^3/_4$ des in dem Lebertran enthaltenen Phosphors in das Destillat überging. Der Rest desselben war daher eine Verbindung mit den Fetten des Lebertrans eingegangen. Die chemische Analyse ergab, daß der Lebertran nicht mehr Phosphor enthielt, als verschrieben und das Rezept also gewissenhaft angefertigt war; trotzdem war das Kind daran gestorben. Diese Tatsache dürfte zur größten Vorsicht bei der Verordnung des Phosphors mahnen, da in diesem Falle bereits 3 mg innerhalb 60 Stunden bei dem Kinde den Tod herbeigeführt hatten. Tatsächlich ist die Gabe oben angegebener Verordnung 0,01 : 100 zu hoch, wenn man bei einem zweijährigen Kinde den fünften bis sechsten Teil der Gabe eines Erwachsenen, die für Phosphor als Einzelgabe 0,001, als Tagesgabe 0,003 g beträgt, annimmt. Da nun erfahrungsgemäß eine viel geringere Phosphorgabe gute Wirkung bei Kindern bereits

1) Münch. med. Wochenschr. 1901, 1362.

ausübt, so empfiehlt sich folgende Vorschrift: 0,001 Phosphor auf 100 Lebertran. Die Gabe kann nötigenfalls gesteigert werden.

*Beitrag zur toxikologischen Ermittelung des Chloroforms;* von Pietro Spica und G. Todeschini[1]. Bei Gelegenheit eines chemischen Gutachtens über eine Vergiftung mit Chloroform, das als anästhesierendes Mittel angewendet war, haben die Verff. Untersuchungen angestellt über die Verteilung des Chloroforms in den verschiedenen Organen und die Empfindlichkeit der verschiedenen Reaktionen, die zur Ermittelung dieser Substanz benutzt werden. Aus ihren Arbeiten ziehen sie folgende Schlüsse: 1. Was die Verteilung anbetrifft, so stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit den schon von anderen ermittelten nicht überein. 2. Die grüne Färbung der Wasserstoffflamme bei ihrer Berührung mit einem Kupfernetze nach dem Verfahren von Vitali ist, wenngleich nicht spezifisch, doch die empfindlichste Reaktion. 3. Die Empfindlichkeit nimmt für die anderen bekanntesten Reaktionen in folgender Reihenfolge ab: v. Hofmannsche Isonitrilreaktion, Vitalische Thymolreaktion, Lustgartens Naphtholreaktion. Wenn in einer Untersuchung wegen der Verdünnung des Chloroforms in dem erhaltenen Destillate die letzten drei Reaktionen das Chloroform nicht nachweisen, so ist doch immer die Färbung der Flamme nach Vitali sichtbar. 4. Die Abscheidung des Chloroforms aus den verdächtigen Untersuchungsmaterialien, die immer unvollkommen ist, gelingt besser mittelst einer Destillation auf einem siedenden, mit Chlornatrium gesättigten Wasserbade, als im Dampfstrome.

*Über ein auch in toxikologischer Hinsicht interessantes Verhalten des Cyankaliums;* von Th. Schumacher[2]. Verf. stellte Untersuchungen an über den Nachweis von Blausäure in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Glykose. Es tritt in solchen Fällen eine Addition der Blausäure an die Glykose ein und sind die Additionsprodukte unwirksam. Aus Cyankalium enthaltender Milch, Fleisch und Eiweißlösungen etc. konnten nach mehrtägigem Stehen nur Bruchteile der ursprünglich vorhandenen Blausäuremenge durch Destillation erhalten werden.

*Vergleich der Methoden von Stas-Otto und Kippenberger zum Nachweis von Alkaloïden;* von J. Weiss[3]. Verf. hat eine Nachprüfung der von Kippenberger angegebenen Methode zum Nachweis von Alkaloïden vorgenommen und sie mit dem Stas-Ottoschen Verfahren verglichen. Von Alkaloïden benutzte er Strychnin, Morphin und Atropin. In allen Fällen lieferte die Stas-Ottosche Methode bessere Ergebnisse als die Kippenbergersche. Auch war das nach Stas-Otto gewonnene Ausschüttelungsmaterial reiner. Dagegen empfiehlt Verf. die Jodkaliumlösung zur quantitativen Bestimmung der vorgefundenen Alkaloïde nach Kippenberger.

*Die Perforation der Alkaloïde aus alkalischen Flüssigkeiten* mit Chloroform ist nach den Versuchen von Springer[4] quantitativ bei Veratrin, Codeïn, Strychnin, Cocaïn, Atropin, Chinin,

1) Chem.-Ztg. 1902, 828. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1099. 3) Münch. med. Wchschr. 1902, 367. 4) Apoth.-Ztg. 1902, 225.

Narkotin, Coniin und Nicotin, also bei allen Alkaloïden, die im Allgemeinen für toxikologische Analysen in Betracht kommen, außer bei Morphin, das nur schwer in reines Chloroform übergeht. Es ist nach dem Ausfällen mit Ammoniak durch ein mit 10 % Alkohol versetztes Chloroform zu extrahieren.

*Farbenreaktionen mit Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure;* von H. Enell[1]). Die Identitätsreaktion des Strychnins mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure nach dem D. A.-B. IV hat Verf. an einer großen Anzahl anderer Alkaloïde und organischer Stoffe auf ihre Brauchbarkeit geprüft und dabei gefunden, daß der Reaktion nur ein zweifelhafter Wert als Identitätsreaktion für Strychnin zukommt. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

*Über den Einfluß des Dickdarminhaltes auf Strychnin;* von W. Salant[2]). Verf. stellte durch Versuche an Kaninchen, die mit Strychnin behandelt wurden, fest, daß letzteres im Darmkanal nicht mehr auffindbar ist. Auch war 1 mg Strychnin nach dem Vermischen mit Dickdarminhalt nicht mehr nachweisbar, während dieselbe Menge mit Blut, Leber, Gehirn etc. gemischt stets nachgewiesen werden konnte. Das dem Mageninhalt beigemengte Strychnin war stets erkennbar, jedoch nicht, wenn demselben Dickdarminhalt zugesetzt war. Durch letzteren wird also das Strychnin so verändert, daß es nach dem bekannten Verfahren nicht mehr erkennbar ist.

*Über das Verhalten des Morphins und Strychnins bei der Leichenfäulnis*; von W. Autenrieth[3]). Ein Mann hatte etwa 25 g Opiumtinktur in zwei Dosen genommen und starb 3 Stunden darauf. In 200 g der Leichenteile fand Verf. 0,035 g nahezu reines Alkaloïd. Der Rest der Leichenteile war 1¼ Jahr in einem Keller aufbewahrt worden, aus 200 g der in Verwesung übergegangenen Masse konnten 0,032 g Morphin erhalten werden. Es erscheint daher der Schluß berechtigt, daß Morphin gegen Fäulnis äußerst beständig ist. Zum Ausschütteln des Morphins verwendet A. stets Chloroform. Die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird mit viel Chloroform in einem geräumigen Glaskolben auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln einige Minuten erwärmt. Die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte Chloroformschicht wird in einem trockenen Kölbchen mit einigen Körnchen Kochsalz stehen gelassen, nach dem Klarwerden durch ein trockenes Filter gegossen und auf einer nicht zu großen Uhrschale eingedunstet. Bei Anwendung von Amylalkohol muß dieser selbst und auch der Verdampfungsrückstand vor der Prüfung auf Morphin meist einem umständlichen Reinigungsverfahren unterworfen werden, was bei Chloroformgebrauch nicht nötig ist. — Im Harn des Mannes waren Alkaloïd und Mekonsäure nachweisbar. Nach 1¼ Jahr konnte ersteres noch deutlich nachgewiesen werden, die Mekonsäure war

1) Pharm. Ztg. 1902, 248. 2) Centralbl. inn. Med. 1902, 902.
3) Ber. d. dtsch. pharm. Ges. 1901, 494.

vollständig verschwunden. Verf. hebt hervor, daß er bei diesen Untersuchungen und bei über 50 anderen Leichenuntersuchungen auch nicht eine Spur von Ptomainen gefunden hat. Dieselben kommen in zu geringen Mengen vor. Man muß bei derartigen Untersuchungen auch berücksichtigen, daß selbst bei sorgfältigsten Arbeiten die verschiedenartigsten Stoffe, wie Pepton, fettige und harzige Stoffe, ja Spuren Alkalisalze in wasserhaltigen Äther und Chloroform übergehen. Um dieses möglichst zu vermeiden, läßt Verf. die gut getrennte Äther- bezw. Chloroformschicht in einem trockenen Glaskolben einige Stunden absetzen; hierbei scheiden sich fast immer, auch wenn die Lösungen ursprünglich völlig klar waren, an der Glaswand des Gefäßes dicke Tropfen wässeriger Flüssigkeit aus. Der so geklärte Äther oder Chloroformauszug wird alsdann durch ein trockenes Filter gegeben. Sollte man auch hierbei aus der alkalischen Lösung einen schmierig aussehenden Ätherrückstand erhalten, so rührt man ihn mit stark verdünnter (1 %) Salzsäure gut durch, wobei die harzigen und fetten Stoffe ungelöst bleiben, filtriert von diesen ab, macht das Filtrat mit Natronlauge alkalisch und zieht mit Äther aus. In zwei Hundemagen hatte Verf. Strychnin gefunden. Die aufbewahrten Reste der Magen wurden nach 9 bezw. 18 Monaten untersucht, nur der Auszug aus dem 9 Monate lang aufbewahrten Magen gab nach dem Verdunsten noch schwache Strychninreaktion. Physiologisch war Strychnin noch in beiden Magen nachweisbar.

*Widerstandsfähigkeit des Morphins gegen Fäulnis.* Daß das Strychnin in faulen Leichenteilen noch lange Zeit bis gegen drei Jahre nach dem Tode eines vergifteten Lebewesens nachzuweisen ist, wenn dieses Gift nicht durch einen Auslaugeprozeß aus der vergifteten Leiche entfernt war, wurde von verschiedenen Gelehrten bestimmt bewiesen. Angaben über die Widerstandsfähigkeit anderer Alkaloïde sind dagegen in der Literatur nur spärlich vorhanden. Interessant ist daher die Angabe von Th. Panzer[1]), nach welcher Morphin, welches in Leichenteilen von zwei Selbstmördern in nennenswerten Mengen vorhanden war, noch nach 6 Monaten trotz starker Fäulnisvorgänge sicher nachgewiesen werden konnte. Allerdings wurde durch die Gegenwart von großen Mengen Fäulnisstoffen die Abscheidung und Reindarstellung des Morphins im Vergleich zu solchen Fällen, in denen die Leichenteile frisch zur Untersuchung kommen, sehr erschwert. Es ist durch die Versuche Panzers somit der Beweis erbracht, daß Morphin einige Monate lang der Fäulnis widerstehen kann.

*Die Untersuchung des Harns auf Morphin* geschieht nach W. Autenrieth[2]) zweckmäßig in folgender Weise: 150 ccm des Harns werden mit Weinsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, dann auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft und dieser Rückstand mit dem mehrfachen Volum absolutem Alkohol aus-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 8.
2) Ber. d. dtsch. pharm. Ges. 1901, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1902, 100.

gekocht; dann wird filtriert und das erhaltene Filtrat nach der Methode von Stas-Otto auf Morphin untersucht. Auch hierbei wird sowohl die weinsaure, als auch die mit Natronlauge alkalisch gemachte wässrige Flüssigkeit mit größeren Mengen Äther wiederholt ausgezogen, um solche Stoffe, die die Reaktionen des Morphins beeinträchtigen könnten, möglichst zu beseitigen. Der mit siedendem Chloroform hergestellte Auszug der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit liefert beim Eindunsten einen Rückstand, in dem mit dem Fröhdeschen Reagens, durch die Husemannsche und die Pellagrische Probe Morphin deutlich nachgewiesen werden kann. Dieses Verfahren, das Verf. zum Nachweis des Morphins im Harn von Morphinisten wiederholt mit Erfolg angewandt hat, führt sicher zum Ziele und zeichnet sich zudem vor der von Dragendorff und Kanzmann gegebenen Methode durch seine große Einfachheit aus.

*Vergiftung mit Mohnköpfen;* von van Ledden-Hulsebosch [1]). Verf. berichtete über zwei Vergiftungsfälle mit dem Auszuge eines reifen Mohnkopfes bezw. dem daraus hergestellten Sirup bei Säuglingen im Alter von 6 Monaten bezw. 16 Tagen. Die forensische Untersuchung führte er aus in Gemeinschaft mit P. Ankersmit. Im ersteren Falle wurden beim Behandeln des Urins, des Magen- und Darminhaltes und des Blutes schwache Alhaloïdreaktionen der Papaveraceen-Alkaloïde erhalten, in derem Vordergrunde die auf Narkotin standen. Im zweiten Falle konnten gleichzeitig durch die mikroskopische Untersuchung der Entleerungen botanische Elemente der Mohnfrucht, als Bastfasern, Gefäßbündelteilchen und Eikörperchen, welche bei der Kolatur oder dem Abgießen des Dekokts mitgerissen waren, nachgewiesen werden. Der juridische Beweis von der Anwesenheit der Mohnbestandteile in den Leichen war geliefert; daß sie aber in der Tat den Tod der Kinder herbeigeführt haben sollten, dieses strikt auszusprechen, dazu konnten sich die beiden Chemiker in Übereinstimmung mit einem ad hoc abgegebenen Gutachten Dragendorffs (Januar 1896) nicht entschließen, besonders da die Alkaloïdreaktionen hauptsächlich auf Narkotin hinwiesen, welches nicht das eigentlich Wirksame der Mohnfrucht ist, wenngleich die Wahrscheinlichkeit der Todesursache nicht in Abrede gestellt werden konnte.

*Für die Zerstörung der organischen Substanz in der Toxikologie* schlägt G. Bruylants [2]) vor, an Stelle des kristallisierten Kaliumchlorats bei dem Zerstörungsverfahren nach Fresenius-Babo komprimierte Tabletten von Kaliumchlorat anzuwenden, da letztere von der Säure so langsam angegriffen werden, daß das freiwerdende Chlor völlig ausgenutzt wird.

*Die Zerstörung organischer Substanzen* zum Nachweise von Phosphor, Arsen oder giftigen Metallen nimmt Meillère [3]) auf folgende Weise vor. 250 g des zu untersuchenden Organes werden zerkleinert und mit 5 g Kaliumsulfat und 100 ccm eines Gemisches

1) Pharm. Weekbl. 1902, No. 2. 2) Annal. Pharm. 1902, 310.
3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 52.

aus 100 ccm Schwefelsäure und 400 ccm Salpetersäure in eine Porzellanschale von 3—4 Liter Inhalt gebracht und vorsichtig bis zur völligen Verflüssigung des Organes erhitzt. Von dem Säuregemisch läßt man allmählig 200 ccm in der Stunde zufließen, während die Flamme so reguliert wird, daß kein zu heftiges Sieden eintritt. Von Zeit zu Zeit entnimmt man 1 ccm der Flüssigkeit und verdampft ihn zur Trockne. Schwärzt sich der Rückstand, so läßt man weiter Säure zulaufen. Ist die Zersetzung beendet, so erhitzt man stärker, um den größten Teil der Säure zu verjagen, wobei man jedoch immer einige Tropfen des Säuregemisches zutropfen läßt, um sicher stets ein oxydierendes Medium zu haben. Will man gleichzeitig etwa noch Chlor und Schwefel der Substanz bestimmen, so erhitzt man die Substanz mit großem Überschusse rauchender Salpetersäure, der man 1 % Silbernitrat zugesetzt hat.

*Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genußmitteln durch Elektrolyse;* von L. Medicus[1]).

*Nachweis von kleinen Mengen Arsen in Nahrungsmitteln.* Berntrop[2]) bringt eine neue Methode, welche das vorherige Zerstören der organischen Substanz vermeidet. Durch Hinzufügung von Brom wird vorhandenes Arsen in eine Arsensäureverbindung übergeführt, darauf mit Ammon im Überschuß und sodann mit einer Lösung von Natriumphosphat und mit Magnesiamixtur versetzt. Der sich hierbei bildende Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat nimmt das entstandene Ammoniummagnesiumarseniat in sich auf. Die Ausführung geschieht — es handle sich beispielsweise um Bier — folgendermaßen: Man gibt zu 1 Liter des zu untersuchenden Bieres einige Tropfen Brom, schüttelt von Zeit zu Zeit tüchtig um und läßt dann 12 Stunden ruhig stehen. Dann übersättigt man mit Ammoniak, setzt 5 ccm einer gesättigten Natriumphosphatlösung und 10 ccm Magnesiamixtur hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Man bringt den Niederschlag auf ein gehärtetes Filter, wäscht zweimal mit wenig ammoniakalischem Wasser aus und behandelt auf dem Filter mit 50—100 ccm warmer verdünnter (1 = 8) Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wird dann in einem Kjeldahlkolben unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure erhitzt, bis sie farblos geworden ist und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Es sind dann die Eiweißsubstanzen zerstört, und die Flüssigkeit kann nach Gutzeit, Marsh etc. etc. auf Arsen geprüft werden.

*Bericht des vereinigten Komités für Nachweis und annähernde Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Bier, Braumaterialien, Nahrungsmitteln und Brennstoffen*[3]).

*Der Ursprung des in gewissen Bieren vorkommenden Arsens* kann nach A. Petermann[4]) nur auf die Verwendung unreiner

1) Ztschr. Elektrochem. 1902, 690; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 643. 2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1902, 41, 11.
3) Analyst 1902, 48; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 610.
4) Bull. Assoc. Belge Chim. 1902, 196.

Glykose und unreinen Invertzuckers zurückgeführt werden. Die von anderer Seite aufgestellte Behauptung, daß Arsen gelänge durch Düngung mit arsenhaltigen Superphosphaten in die Gerste hält Verf. für ausgeschlossen, da, obgleich allerdings fast alle Superphosphate des Handels Arsen enthalten, in der damit gedüngten Gerste und dem aus derselben hergestellten Malze Arsen nur in ganz minimalen Spuren nachgewiesen werden konnte.

*Zum Nachweis kleiner Mengen von Arsen in Bier, Bierwürze, Braumaterialien und Nahrungsmitteln* wurden verschiedene Verfahren angegeben, so von K. Pedersen[1]), F. W. Richardson[2]) und W. Thomson[3]).

*Zufälliges Vorhandensein von Arsenik in gewissen Weinen.* Seit einiger Zeit benutzt man das arsenigsaure Kalium dazu, den Erdfloh zu vernichten, indem man die Weinrebe im Frühjahr mit einer Lösung von 150 g desselben auf 1 hl begießt. Imbert und Gély[4]) beschäftigen sich mit der Frage, ob dadurch Arsen in den fertigen Wein gelangt. Zur Lösung dieser Frage dampften sie 500—2500 ccm Wein zur Extraktdicke ein und zerstörten die organische Substanz nach dem Verfahren von Gautier, indem sie das Extrakt mit Salpeter-Schwefelsäure auf dem Sandbade behandelten. Die rotgelbe Flüssigkeit neutralisierten sie mit Pottasche und verdampften sie zur Trockne, und verbrannten den Rückstand nach dem Vermischen mit Kaliumnitrat und überschüssiger Pottasche in einer Silberschale zu einer weißen Asche. Diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, daraus die Salpetersäure durch Verdampfen völlig verjagt (Reaktion mit Diphenylamin) und der Rückstand in den Marshschen Apparat gebracht. Sie fanden nur Spuren, bez. 0,0001 g Arsenik in den Weinen aus der Umgegend von Narbonne, d. h. solche geringe Mengen, die keinerlei Vergiftungserscheinungen hervorrufen können.

*Arsen in Maccaroni* wies F. Schaffer[5]) nach und zwar 0,05 g $As_2O_3$ in 100 g der Teigware, indem er die zerkleinerte Probe nach Beckurts mit Salzsäure und Eisenchlorür abdestillierte.

*Eine ausgedehnte Arsenvergiftung nach dem Genusse von Schwarzbrot* beobachteten E. v. Raumer und E. Spaeth[6]). Es handelte sich nun darum, möglichst schnell eine große Anzahl von Mehlproben auf Arsen zu untersuchen. Verff. schüttelten 0,5—1 kg Mehl mit Chloroform aus und prüften den Bodensatz nach Gutzeit. Es gelang so selbst sehr geringe Arsenmengen abzuscheiden.

Die *Bildung von Arsenwasserstoff mit Zinn und Säure* war bisher in der Kälte noch nicht beobachtet worden. L. Vanino[7]) wies jedoch nach, daß mittelst breitgehämmerten Zinns und Salzsäure von 38 % schon ohne Erhitzen aus 0,02 g $As_2O_3$ im Marsh-

1) Carlsberg Labor. Meddelelser 1902, 102; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 653. 2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 901; ebenda 654. 3) Chem. News 1902, 179; ebenda 655. 4) Bull. d. pharm. du Sud-Est mai 1901. 5) Chem.-Ztg. 1901, 704. 6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 412. 7) Ztschr. f. angew. Chemie 1902, 15, 856; d. Pharm. Ztg. 1902, 980.

schen Apparat nach ziemlich kurzer Zeit ein deutlicher Arsenspiegel erhalten werden kann; dies ist sogar noch bei 0,002 g $As_2O_3$ der Fall. Zusätze von Platin oder Kupfersulfat begünstigen die Entwicklung von Arsenwasserstoff, so daß noch 0,0001 g $As_2O_3$ nachweisbar waren. Bei Anwendung von Aluminium und Salzsäure ließen sich ebenfalls noch 0,0001 g und bei Anwendung von Eisen (Blumendraht) ließen sich noch 0,00005 g $As_2O_3$ durch den Arsenspiegel erkennen.

*Die Methoden zur Entdeckung von Arsen;* von E. Hantke[1]). Verf. prüfte die verschiedenen Verfahren, welche zum Nachweise des Arsens in Bier, Zucker, Malz sowie Kohle Verwendung finden können. Als beste Methode empfiehlt Verf. die Marshsche Probe. Farblose Flüssigkeiten, welche keine oder wenig reduzierbare Substanzen enthalten, können direkt angewendet werden. Nach dieser dürfte das Reinschsche Verfahren, Niederschlagen von Arsen auf Kupfer in stark salzsaurer Flüssigkeit, das geeigneteste Verfahren sein. Die Zerstörung der organischen Substanz mittels Schwefelsäure, reinen Kupferoxyd und Kaliumpermanganats liefern fast ebenso gute Resultate als das Reinschsche Verfahren.

*Über den Nachweis sehr kleiner Mengen von Arsen;* von Gabriel Bertrand[2]). Im Verlauf seiner Untersuchungen über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organimus hat Verf. den Marshschen Arsennachweis so weit verbessert, daß es ihm möglich war, noch 0,001 und selbst 0,0005 mg As nachzuweisen. Um diese Empfindlichkeitsgrenze zu erreichen, bedarf es der Einhaltung folgender Vorsichtsmaßregeln. — Das Volumen der auf As zu prüfenden Flüssigkeit soll nicht mehr als 30—60 ccm betragen. Der Apparat muß von jeglicher Spur Sauerstoff zuvor befreit werden, um eine Oxydation des As zu $As_2O_3$ zu verhüten. Man erreicht dieses am besten dadurch, daß man durch den Apparat reine, trockene $CO_2$ leitet. Sobald die Luft verdrängt ist, gießt man etwa 10 ccm 20 %iger $H_2SO_4$, die vorher mit 1—2 Tropfen $PtCl_4$-Lösung versetzt wurden, auf das Zink und beginnt nach weiteren 10 Minuten mit dem Zusatz der As-haltigen Flüssigkeit. Die Zersetzungsröhren dürfen nur einen geringen (bei einem Nachweis von $^1/_{1000}$ mg As und weniger nicht mehr als 1 mm) inneren Durchmesser besitzen und müssen sehr fein ausgezogen sein; sie werden mit heißer $H_2SO_4$ oder heißem Königswasser, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und darauf vollständig getrocknet. 10—15 cm hinter der Stelle, wo sich der Ring abscheiden soll, wird die Röhre in der Länge von mehreren Zentimetern sehr fein ausgezogen, um eine Diffusion der Luft in die Röhre während des Versuchs zu verhindern. Die Röhre braucht nicht über beginnende Rotglut, auch nicht in einer großen Ausdehnung erhitzt zu werden. Der aus der Entwickelungsflasche kommende Gasstrom muß zuvor

---

1) Letters on Brew. Hantkes Brewers School and Labor. Milwauckee 1901, 46; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 612.

2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 851.

durch eine Schicht auf 110—120° erhitzt gewesener Watte getrocknet werden. Beim Nachweis von $^1/_{100}$ mg As und weniger verhindert man eine zu große Ausdehnung des Arsenspiegels, wodurch dieser undeutlich werden könnte, dadurch, daß man die Röhren an einer passenden Stelle mit einem 4—5 mm breiten Filtrierpapierstreifen in mehreren Lagen umwickelt und diesen ständig feucht erhält. Bei dieser Arbeitsweise lassen sich noch 0,001 mg As als deutlicher, schwarzer, mehrere Millimeter breiter Ring nachweisen. Um eine für diese Zwecke brauchbare, As-freie Salpetersäure zu erhalten, muß reine $HNO_3$, deren As-Gehalt $^1/_{300}$ mg As pro Kilo nicht überschreitet, unter jedesmaligem Zusatz von 10 % $H_2SO_4$ dreimal rektifiziert werden. Die resultierende Säure enthält nur noch $^1/_{600000000}$ ihres Gewichts As, d. h. nicht mehr als $^1/_{1000}$ mg As in 600 g Säure. Die Zerstörung der organischen Materie wird nach den Angaben von Gautier[1]) ausgeführt, mit der Abänderung, daß ein Gemisch von 10 Teilen $HNO_3$ und 1 Teil $H_2SO_4$ benutzt wird. Die ammoniakalische Arsenlösung, welche farblos oder doch nahezu farblos sein muß, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in 20 %iger $H_2SO_4$ gelöst und die Lösung nach und nach in den Marshschen Apparat gebracht. Ist die ammoniakalische Lösung dunkel gefärbt, so muß der Rückstand dieser Lösung von neuem der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure und $H_2S$ unterworfen werden.

*Über den Arsenspiegel nach Marsh-Berzelius;* von W. Ackroyd[2]). Zur Erlangung von Vergleichsspiegeln hat man nach Verf. besondere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Ganz besonders ist die Größe der Wasserstoffentwicklung von Bedeutung, welche man am besten an der Größe der Wasserstoffflamme beobachtet. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Das Zurückhalten von Arsen durch Eisen beim Verfahren von Marsh-Berzelius;* von C. L. Parsons und M. A. Stewart[3]). Im Gasentwicklungsgefäß des Marshschen Apparates darf Eisen weder als Legierung des Zinkes noch als lösliches Salz vorhanden sein, da selbst geringe Menge Eisen erhebliche Mengen Arsen zurückzuhalten vermögen. Selbst das reinste Zink des Handels enthält 0,0011 % Eisen. Im Widerspruch hierzu fand A. J. Murphy[4]) den Vorschlag von Allen, dem Zink zur Erhöhung der Empfindlichkeit eine Spur Eisensalz zuzusetzen, sehr bewährt.

*Einen Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Arsenspuren* empfiehlt E. Dowzard[5]). Mit demselben soll bei Abwesenheit von organischen Substanzen noch der Nachweis von $^1/_{20000000}$ Arsen gelingen. Der Apparat ist von Gallenkamp u. Co., London, 19. Sun Street, zu beziehen.

---

1) Dies. Bericht 1900, 678. 2) Journ. Chem. Soc. Ind. 1902, 900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 648. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 1005; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 648. 4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 957; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 650. 5) Chem. News 1902, 3; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 651.

*Über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus;* von Karl Cerny[1]). Verf. hat die Angaben A. Gautiers über den Arsengehalt im tierischen Organismus nachgeprüft und eine Anzahl von menschlichen Schilddrüsen, Thymus und Leber, auch Schilddrüsen vom Hammel und Schwein auf Arsen untersucht. Seine Befunde unterscheiden sich im großen und ganzen nicht von denen Hödlmosers[2]). Man kann aus ihnen schließen, daß im tierischen Organismus (ebenso wie in der ganzen Natur) zwar minimale Arsenspuren vorkommen können, daß aber dieselben keine Rolle im Organismus spielen können, und zwar um so weniger, als dieselben nicht konstant sind.

Auch Ziemke[3]) stellte umfangreiche Untersuchungen über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus an. Bei Anwendung der verschiedenen Methoden zur Oxydation der menschlichen Organe sowie auch des biologischen Verfahrens zum Nachweis von Arsen von Gosio, Abel und Buttenberg gelang es Ziemke, Arsen in den Organen (Schilddrüsen, Schädelknochen, Haut, Thymusdrüsen, Gehirn) nachzuweisen.

*Arsenik kommt normaler Weise im tierischen Organismus vor;* von Armand Gautier[4]). Als Verf. im Jahre 1899 bekannt gab, daß er Arsen als normalen Bestandteil in einigen Organen der Tiere gefunden habe, war er darauf gefaßt Widerspruch zu finden. Er hat sich daher nicht gewundert, daß Hödlmoser[5]), Cerny und Ziemke nur negative oder wechselnde Ergebnisse erhalten haben. Einen Punkt gibt er denen, die ihm widersprechen, zu, die in einigen Organen vorkommenden Mengen Arsen sind sehr klein und sogar sehr wechselnd. Verf. hat jedoch gezeigt, daß der Organismus sich zu gewissen Zeiten des Arsens entledigt, das aus den inneren Organen verschwindet, um in die Epidermis oder die Haare überzugehen, die im allgemeinen sehr reich daran sind, wie bei den Frauen in das Menstrualblut. Sorgfältig sind die Reagenzien auf Arsen zu prüfen. Ferner muß man verhindern, daß Sauerstoff in den Marshschen Apparat gelangt. Verf. bedient sich deshalb gegenwärtig eines dreifach tubilierten Fläschchens A von 150 ccm Inhalt. Der eine Tubus ist mit einem gebogenen Glasrohr A versehen. das bis auf den Boden reicht und an dessen horizontalem Teile ein entschwefelter Kautschuckschlauch angebracht ist, der mit einem Quetschhahn p versehen ist. Dieses Rohr mündet in ein leeres Gefäß, durch die mittlere Durchbohrung der Flasche A geht ein Kugelrohr T, welches mit einem Glashahn versehen ist; es ist dazu bestimmt, die sauere Flüssigkeit, die auf Arsen geprüft werden soll, in den Apparat eintreten zu lassen, und zwar ohne daß bei successiver Zugabe der saueren Flüssigkeit Luft mitgerissen werden kann. Die Gase verlassen die Flasche A durch ein Rohr, das unten schräg abgeschnitten und mit einer Kugel versehen ist, und gelangen durch ein Wattefilter in das horizontale bis zur schwachen Dunkelrotglut erhitzte Rohr, in dem sich der Arsenspiegel bilden soll. Dieses halbkapillare Rohr, das in einer Länge von 10—12 cm erhitzt wird, ist durch einen entschwefelten Kautschukschlauch, der ebenfalls mit Quetschhahn versehen ist, mit einem vertikalen Rohr verbunden, das einen Zentimeter tief in Schwefelsäure taucht. Man gibt zunächst in die Flasche A, die mit kaltem Wasser umgeben ist, 25 g reines Zink und füllt dieselbe darauf vollständig mit destilliertem Wasser. Dann schließt man den Quetschhahn r, öffnet p und gießt allmählich durch das Kugelrohr T 10 %ige

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, 408. 2) Dies. Bericht 1901, 638. 3) Vierteljahrschr. f. ger. Med. 1902, 51. 4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, XXXVI, 391. 5) Dies. Bericht 1901, 638.

Schwefelsäure, die einen Tropfen Platinchloridlösung enthält. Das Wasserstoffgas verjagt das Wasser durch das seitliche Rohr A. Befindet sich in der Flasche A fast kein Wasser mehr, so schließt man p, öffnet r und beginnt mit der Zugabe der saueren auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit durch das Kugelrohr T. Man ist auf diese Weise sicher, in der Flasche A nur reinen Wasserstoff zu haben und im Verlaufe der Operation den Zutritt von Luft vollständig zu verhindern. Die Unterlassung dieser einen Vorsichtsmaßregel würde schon genügen, um die erwähnten negativen Ergebnisse zu erklären.

*Über das Vorkommen von Arsen im Organismus;* von Gabriel Bertrand[1]). Verf. fand bei der Wiederholung der Versuche von Gautier in Übereinstimmung mit dessen Beobachtungen Arsen in den Schilddrüsen von Kälbern und Schweinen, in den Schweinsborsten, Gänsefedern, Hörnern von Ochsen, in den Haaren und Nägeln von Hunden und in den Schilddrüsen von Robben. Es stellte sich bei diesen Bestimmungen des weiteren heraus, daß die keratinhaltigen Organe durchweg mehr Arsen enthalten, als selbst die Schilddrüsen, daß ferner der Arsengehalt mit dem Alter der Tiere zuzunehmen scheint, und daß endlich die schwarzen Haare arsenreicher sind, als die weißen.

*Die Verteilung des Arsens in der Natur;* von F. Garrigou[2]). Verf., der sich seit etwa 20 Jahren mit dem Arsennachweis beschäftigt hat, benutzt hierzu die Bunsensche Flammen-, Perlen- und Schmelzprobe und verfährt hierbei wie folgt: Die pulverisierte Substanz wird dreimal mit Königswasser und darauf 3—4 mal mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat etwa eine Stunde lang bei 30° mit $SO_2$ behandelt und der $SO_2$-Überschuß wieder verjagt. Die Flüssigkeit wird nunmehr 50 Stunden lang in der Hitze mit $H_2S$ behandelt, das Ganze ebenso lange bei 40° digeriert, das Einleiten von $H_2S$ weitere 12 Stunden fortgesetzt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, auf dem Filter mit $NH_3$ behandelt, die ammoniakalische Lösung eingedampft und der Rückstand direkt zur Flammenprobe verwendet. Man vergleicht den auf dem Tiegeldeckel entstandenen Arsenbeschlag mit solchen, die durch Arsenlösungen bekannten Gehalts hervorgerufen werden und schätzt auf diese Weise annähernd die Menge des vorhandenen Arsens. Nachweisbar sind nach diesem Verfahren noch $^1/_{100000}$ mg As. — Auf die oben angegebene Weise ermittelte Verf. Arsen in allen Gesteinen, Erzen, Mineral- und Trinkwässern, in den Pflanzenaschen, im Wein und ebenso im menschlichen Körper (verwendet wurde im letzteren Fall ein Gemisch von Leber, Lungen, Nieren und Gehirn). Er zieht daraus den Schluß, daß das Arsen in der Natur eines der weitverbreitetsten Metalloïde ist und durch die Nahrung und die Getränke vom menschlichen Körper aufgenommen wird.

*Über das Vorkommen von Arsen im Tierreich;* von Gabriel Bertrand[3]). Verf. hat seine Untersuchungen über das Vorkommen von Arsen auf eine größere Zahl niederer und höherer Tiere ausgedehnt, die in der Mehrzahl auf dem offenen Ozean gefangen worden waren. Er untersuchte die Schilddrüse und die Haut des Sturmfisches, die Federn des Sturmvogels, die Haut, Muskeln und Schuppen des Seebarsches, die Schale der Schildkröte, die Haut und Muskeln des Knurrfisches, die Haut des Bonnetfisches, die Haut und Testikel des Hais, den Tintenfisch (mit Ausnahme des Mantels), die Entenmuschel (mit Ausnahme der Muschel), Seewalzen, Seesterne, Seeigel, Seenesseln und Schwämme, ferner die Hörner eines Schafes vom Berge Pico und fand überall kleine Mengen von Arsen. Das Arsen ist also, so lauten die Schlußfolgerungen des Verfs., nicht auf gewisse Organe beschränkt — in denen es gleichwohl sich anhäufen kann — sondern in allen Geweben vorhanden und wie der Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor als ein fundamentaler Bestandteil des Protoplasmas anzusehen. Dementsprechend

1) Compt. rend. 134, 1434—37. 2) Ebenda 135, 1113.
3) Ebenda 135, 809.

enthalten auch der Magen, die Leber und die Muskeln des Menschen Spuren von Arsen.

Zu den Arbeiten von F. Garrigou und Gabriel Bertrand über *das Vorkommen von Arsen in der Natur* bemerkte A. Gautier[1]), daß in manchen Geweben, wie in den Muskeln, im Fett, in der Leber und in den meisten Drüsen der Landsäugetiere Arsen nicht oder doch nur in minimalen Spuren enthalten ist. Andererseits findet sich Arsen in allen chlorophyllhaltigen Algen, so daß der Befund Bertrands sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das Meerwasser selbst arsenhaltig ist. Auch wäre es sehr bedauerlich, glauben zu müssen, daß alle unsere Organe Arsen enthalten, und daß die tausende negative Untersuchungsresultate in dieser Hinsicht irrig gewesen seien. Schließlich sei noch zu beachten, daß auch das Glas arsenhaltig sein könne; Jenaer Geräteglas könnte bis $^1/_{1000}$ Arsen enthalten.

*Die biologische Methode Gosios zum Nachweis des Arsens und die Bildung organischer Arsen-, Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und Bakterien;* von Maassen[2]). Unter den Schimmelpilzen ist es besonders Penicillium brevicaule, welches die festen Verbindungen des Arsens in flüchtige, knoblauchartig riechende Körper überzuführen imstande ist. Wie Verf. nachweist, kann dieser Pilz aber auch die Verbindungen des Selens und Tellurs in ähnlicher Weise zersetzen, wobei sich die selenhaltigen Verbindungen durch ihren mehr merkaptanartigen Geruch vom Arsen unterscheiden lassen. Außer durch Penicillium brevicaule gelingt es auch durch andere Schimmelpilze und sogar durch eine ganze Reihe von Bakterien, die Selen- und Tellurverbindungen in riechende Körper überzuführen; hierbei werden leicht flüchtige Äthylverbindungen gebildet. Die Gosiosche Methode des Arsennachweises verliert dadurch nicht an Bedeutung, da Selen und Tellur nur äußerst seltene Beimengungen in den zur Untersuchung auf Arsen gelangenden Stoffen sind und man in zweifelhaften Fällen ja nur die Äthylierung mit einem Organismus auszuführen braucht, der nur für Arsen spezifisch ist.

*Der Einfluß des Selens auf gewisse Arsenproben;* von O. Rosenheim[3]).

*Über die Ermittelung der Kakodylsäure in Vergiftungsfällen* haben Vitalis[4]) Untersuchungen folgende Resultate ergeben: Die Kakodylsäure ist in Wasser höchst löslich und sogar zerfließlich, aber auch nicht unwesentlich löslich in Äthyl-, Amyl- und Methylalkohol, sowie in Chloroform. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes wird durch Schwermetallsalze gefällt. Die Kakodylsäure ist selbst gegen die stärksten Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat und Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, vollständig beständig. Durch Calcination mit Kaliumperjodat, Natriumperoxyd und Kaliumpersulfat entwickelt sich ein Geruch nach Kakodyloxyd, aber auch so ist die Oxydation nicht vollständig. Beim Erhitzen von Kakodylsäure mit Magnesiumpulver entwickelt sich auch Kakodylgeruch und es bleibt ein schwarzer Rückstand, der mit verdünnter Salz-

1) Compt. rend. 135, 812 u. 1115. 2) Arb. a. d. Kais. Ges.-A. XVIII, H. 3. 3) Chem. News 1901, 277; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 64. 4) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 334.

säure ein wie Arsenwasserstoff riechendes Gas entwickelt, das einen mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen schwärzt. Kakodylsaures Natrium verhält sich ähnlich. Wird in einem Reagensglase eine wässerige Kakodylsäurelösung mit Zink und Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich nicht Arsenwasserstoff, sondern weißliche Dämpfe, die wie Kakodyloxyd riechen und Silbernitratpapier wie dieses rotbraun färben. Bei Benutzung des Marshschen Apparates und Erhitzen des Rohres in der Nähe der ausgezogenen Stelle erhält man keine Arsenringe, sondern man hört zuerst eine kleine Explosion und dann verdichten sich Wassertropfen. Verf. nimmt an, daß sich aus dem Kakodyloxyd Arsendimethyl bildet, das aus dem Rohre entweicht. Die Reaktionen sind sehr empfindlich; den Kakodylgeruch erhält man noch mit 0,00001 g. Die Zerstörung der Kakodylsäuremolekel und der Nachweis des Arsens durch die gewöhnlichen Reagenzien gelingt nur nach mehrstündigem Kochen mit konz. Schwefelsäure. Aus der Lösung kann dann nach dem Verdünnen durch Zink Arsenwasserstoff entwickelt werden. Zur Abscheidung der Kakodylsäure aus den tierischen Substanzen verdampft man nach dem Ansäuern mit Weinsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit 90 %igem Alkohol aus und destilliert den Alkohol ab. In dem kleinen wässerigen Rückstande kann die Kakodylsäure durch die genannten Reaktionen nachgewiesen werden. Man kann auch so verfahren, daß man der Substanz Chloroform und so viel Alkohol zusetzt, daß das Chloroform sich löst, und nach dem Schütteln wieder so viel Wasser zugibt, daß das Chloroform sich wieder abscheidet. Es enthält dann die Kakodylsäure in fast reinem Zustande. Weitere Versuche haben ergeben, daß die Kakodylsäure unverändert durch den Harn aus dem Körper abgeschieden wird.

*Über die Ausscheidung und den toxikologischen Nachweis der Kakodylsäuren;* von L. Barthe und R. Péry[1]).

*Über die Ablagerung und Verteilung des Antimons im Organismus;* von G. Pouchet[2]) Die vom Verf. an Kaninchen und Hunden angestellten Versuche hatten folgendes Ergebnis: 1. Die toxische Wirkung des Antimons und seine Ablagerung in den Organen beginnen erst nach einer im Verhältnis zu der des Arsens hohen Dosis sich bemerkbar zu machen. — 2. Die Lokalisierung des Antimons ist eine von der des Arsens völlig verschiedene. — 3. Bei Gemischen von Sb und As vermindert ersteres die toxische Wirkung des letzteren nicht nur nicht, sondern scheint sie sogar zu verstärken. — In beträchtlicher Menge fand sich das Sb nur im Verdauungstraktus; die Knochen, Haare, Nieren, Muskeln, die Leber und Haut enthielten nur sehr geringe Mengen dieses Giftes. Das Herz, die Lungen und das Blut gaben eine recht zweifelhafte, das Gehirn eine völlig negative Antimonreaktion. — Eine gleichzeitige Verabreichung von As und Sb beeinflußt die Ablagerung der beiden Gifte in den von jedem der beiden jeweils bevorzugten Organen nicht, dagegen scheint die gleichzeitige Verabreichung eines anderen Mittels, z. B. Bromkalium, sowohl die Vergiftungserscheinungen, als auch die Lokalisierung des Giftes wesentlich zu modifizieren.

*Untersuchungen über die hygienische Bedeutung des Zinns,*

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, 209; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 68. 2) Compt. rend. 133, 526–27.

insbesondere von Konserven, hat K. B. Lehmann[1]) angestellt. Nach ihm können akute, aber meist leichte Verdauungsstörungen durch den Genuß von Nahrungsmitteln hervorgebracht werden, die größere Zinnmengen (100 und mehr Milligramm) in löslicher Form enthalten. Speziell scheinen ältere, Äpfel- und Weinsäure enthaltende Konserven nicht unbedenklich — wenn große Mengen auf einmal verzehrt werden. Die Zahl der hierher gehörenden sicheren Vergiftungen ist noch sehr klein. Die gewöhnlichen nicht saueren oder nicht stark saueren Fleisch- und Gemüsekonserven scheinen zu einer akuten Vergiftung kaum jemals Veranlassung zu geben. Man wird bei „akuten Zinnvergiftungen" stets an Vergiftungen durch verdorbene Konserven denken müssen und erst dann das Zinn anschuldigen dürfen, wenn jede andere Erklärung fehlt. Chronische Zinnvergiftungen durch die Mengen, wie sie in Konserven längere Zeit aufgenommen werden können (4—6 mg pro Kilo und Tag), sind bisher am Menschen niemals beobachtet. Es erscheint also keine besondere Vorsicht beim Genuß von Konserven aus Zinnbüchsen geboten, vorausgesetzt, daß es sich nicht um stark wein- oder äpfelsauere Objekte handelt. Weitere Untersuchungen erscheinen noch notwendig über den Zinngehalt marinierter Heringe und über das Verhalten des Zinns gegen Milchsäure und Zitronensäure.

*Ausmittelung des Quecksilbers in Vergiftungsfällen*; von D. Vitali[2]). Eine gerichtliche Untersuchung auf Quecksilber gibt dem Verf. Veranlassung zu folgender Bemerkung: Es ist nicht in absolutem Sinne richtig, daß das aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Quecksilbersulfid von Salpetersäure gar nicht angegriffen werde. Bei einem längeren Kochen mit einer Mischung aus Salpetersäure und einer gleichen Menge Wasser kann zwar das Quecksilbersulfid zum Teil oxydiert und in Nitrat verwandelt werden; das gebildete Nitrat bildet dann eine weiße Doppelverbindung mit dem unangegriffenen Quecksilbersulfid, die man bei oberflächlicher Betrachtung als Bleisulfat ansehen könnte. Über die Bildung dieser Verbindung wird in den Lehrbüchern der Mineralanalyse keine Angabe gemacht. Die Verbindung ist schon seit langem bekannt und unterscheidet sich nicht von der bereits von Rose studierten und beschriebenen, die sich bildet, wenn man in eine Merkurinitratlösung eine ungenügende Menge Schwefelwasserstoff einleitet. Wenn sich daher nach der Behandlung des durch den Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages mit Salpetersäure ein weißes Pulver bildet, so soll dieses nach dem Auswaschen gleich wie schwarzes unangegriffenes Quecksilbersulfid behandelt werden. Es löst sich die Doppelverbindung, Bleisulfat aber bleibt ungelöst. In der Quecksilberlösung wird nachher, nach dem Verjagen der überschüssigen Säure, das Quecksilber durch seine Reaktionen erkannt.

---

1) Arch. f. Hyg. 1902, 88.
2) Boll. chim. farmac. 1902, 146; durch Chem.-Ztg. 1902, Rep. 173.

*Verluste an Quecksilber bei dessen Ausmittelung in Vergiftungsfällen;* von C. Pierpaoli [1]). Die Ursache des schon von Fresenius erwähnten Verlustes eines Teiles des Quecksilbers, wenn die tierischen Substanzen nach der Methode von Fresenius-Babo zerstört werden, hat nach dem Verfasser folgende Ursachen. In dem Niederschlage, welcher aus der nach der Zerstörung erhaltenen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erhalten wird, ist das Quecksilbersulfid von organischen chlorhaltigen Substanzen begleitet, von denen es durch Waschen nicht befreit werden kann; im Gegenteil wird durch zu langes Waschen Quecksilbersulfid mit weggebracht. Wenn später das getrocknete, unvermeidlich unreine Quecksilbersulfid mit Salpetersäure und nachher mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird, um die Zerstörung der organischen Substanzen zu vervollständigen, so wird ein Teil des Quecksilbers von dem anwesenden Chlor in Quecksilberchlorid verwandelt, und dieses verdampft bei der Erwärmung mit Schwefelsäure.

*Über die Remanenz des Quecksilbers im menschlichen Körper;* von E. Welander [2]). Verf. fand bei einer Kranken, die 38 Tage mit Quecksilbersäckchen behandelt worden war und nach Beendigung der Kur starb, sowohl in der nicht ausgewässerten, wie in der teilweise und vollständig ausgewässerten Niere, ebenso in dem blutfarbigen Wasser mehr oder weniger bedeutende Mengen von Quecksilberkügelchen. In einem zweiten Falle, der eine Frau betraf, die 26 Tage nach Beendigung einer 22tägigen Kur mit Quecksilbersäckchen starb, fanden sich Quecksilberkügelchen nicht nur im Blute, sondern auch in den ausgewässerten Nierenteilen.

*Nachweis und Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse;* von G. Meillère [3]).

*Ueber eine selten vorkommende Bleivergiftung* berichtete A. Weber [4]). Durch Genuß von Brot waren mehrere Personen an schwerer Bleivergiftung erkrankt. Es stellte sich heraus, dass mehrere Vertiefungen der Mahlsteine mit Blei gefüllt waren. Durch den Mahlprozeß war dasselbe in erheblichen Mengen in das Mehl gelangt und dieses dann als Brot verzehrt worden. In letzterem konnten 0,025 % Blei festgestellt werden.

*Vergiftungen durch bleihaltige Preißelbeeren.* Preißelbeeren, die ungeschickter Weise in mit Bleiglasur versehenen irdenen Geschirren aufbewahrt waren, enthielten nach E. v. Raumer und E. Spaeth [5]) 2,48 g Blei. Die sehr stark angegriffene Glasur gab beim Auskochen mit 4%iger Essigsäure noch 0,4245 g metallisches Blei an diese ab. Eine Untersuchung der in jener Gegend angefertigten Bleigeschirre ergab, daß beim halbstündigen Kochen mit 4%iger Essigsäure 0,0657—0,632 g metallisches Blei in Lösung gingen. Es hatten stark basische Tone zur Herstellung der Geschirre Verwendung gefunden.

---

1) Boll. chim. farm. 1902, 561; durch Chem.-Ztg. 1902, Rep. 265.
2) Arch. f. Derm. u. Syph. LVII, H. 3. 3) Journ. Pharm. Chim. 1902, 465; Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1903, 614.
4) Münch. Med. Wchschr. 1902, 704. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 414.

*Die gerichtlich-chemische Untersuchung auf freie Säuren;* von Schazky[1]). Die Methode beruht auf der verhältnismäßig leichten Flüchtigket von Anilinsalzen mit Wasserdämpfen. Wie Versuche mit freier Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure sowohl in wässeriger Lösung als auch in Mischung mit Leichenteilen zeigten, eignet sich das Verfahren wohl zur Isolierung dieser Säuren. Die Leichenteile werden mit Wasser extrahiert und durch ein Platindrahtnetz filtriert. Das Filtrat wird mit Anilin versetzt, mit Wasserdämpfen destilliert und das Destillat, in welchem sich die Anilinsalze befinden, wie üblich auf die Säuren geprüft.

*Der forensische Nachweis von Nitroglyzerin* gelang G. Pond[2]) in einer 4 Wochen alten Leiche, nachdem der Mageninhalt mit Wasserdampf nach Dragendorff destilliert und das Destillat mit Äther behandelt worden war. Aus dem Äther wurden 0,04 g einer gelblichen Masse isoliert, die sich als Nitroglyzerin erwies.

*Zwei Fälle tötlicher Vergiftung durch Genuß von Schwefelkohlenstoff;* von v. Brunn[3]). Der zur Vertilgung von Raubzeug bestimmte Schwefelkohlenstoff wurde sorglos in Bierflaschen und dergleichen aufbewahrt und so von Unkundigen getrunken. Es stellten sich Magenschmerzen und Erbrechen ein, Bewußtlosigkeit und Krämpfe. Die Farbe der Totenflecke war hellrot, dem Befunde einer Kohlenoxydvergiftung ähnlich. Bei dem einen Toten fanden sich die Totenflecke außerdem von Blutaustretungen durchsetzt. Das Gehirn war gelbgrünlich verfärbt. Chemisch ließ sich Schwefelkohlenstoff in den Organen, im Harn und Blut nachweisen, spektroskopisch im Blute nicht.

*Zur akuten Formalinvergiftung;* von Aug. Gerlach[4]). Ein 21jähriges Mädchen hatte an Stelle einer Jodkaliummixtur einen Schluck — etwa 60—70 ccm — Scherings Formalin genommen. Die wesentlichen Symptome dieser akuten Formalinvergiftung waren: 15stündige starke Bewußtlosigkeit (Rauschzustand), starker Schwindel, etwa 12stündige Anurie, leichte Nierenreizung, leichter Darmkatarrh, beschleunigte Atmung, leicht beschleunigte Herztätigkeit. Es erfolgte Magenausspülung, dann wurden viel Wasser und Milch gegeben. Die Untersuchung des Urins ergab Spuren von Eiweiß, keinen Zucker, kein Blut, kein Formalin, jedoch deutlich Ameisensäure.

*Ueber eine gewerbliche Vergiftung der Rauchwarenfärbung mit Paraphenylendiaminpräparaten;* von v. Criegern[5]). Verf. berichtet über Vergiftung mit Paraphenylendiamin, das bekanntlich unter verschiedenen Namen auch als Haarfärbemittel bekannt ist. Die Vergiftung verläuft in Etappen: Entzündung der äußeren Haut, der oberen Luftwege, endlich der tieferen. Die letztere ähnelt vollständig dem von selbst entstandenen Asthma bronchiale. Während der Vergiftung sind auffallenderweise keine Erscheinungen seitens des Nervensystems oder der Niere zu beobachten. Eine gewisse Disposition scheint erforderlich. Eine Angewöhnung bei einmal Erkrankten wurde nicht beobachtet, dagegen eine Steigerung der Empfindlichkeit für das Gift.

*Vergiftungserscheinungen durch Haarfärbemittel* wurden auch von J. Schütz[6]) beobachtet. Es handelte sich um das bekannte Färbemittel für

---

1) Rezept. russ. 1902. 2) Chem. Centralbl. 1902, I, 737.
3) Ztschr. f. Med.-Beamte 1902, No. 18. 4) Münch. med. Wchschr. 1902, 1503. 5) Ebenda 852. 6) Ärztl. Sachverständigen-Ztg.; d. Pharm. Ztg. 1902, 243.

totes Haar, Paraphenylendiamin, sowie um dessen Ersatzmittel Aureol. Ersteres erzeugt, wenn es von Menschen angewendet wird, schmerzhafte Hautentzündungen und wurde in einem Haarmittel namens „Juvenia" nachgewiesen, ist wahrscheinlich aber auch in den Haarfärbemitteln „Fo" und „Phönix" vorhanden, die beide ebenso schädlich wirken. Aber auch das als Ersatz für Paraphenylendiamin zum Färben von lebendem Haar in den Handel gebrachte „Aureol" erwies sich als nicht immer reizlos und ist als nicht ungefährlich zu betrachten.

*Ein neues Mittel zur Unterscheidung des Menschenblutes vom Blute der Tiere;* von J. Butza[1]). Zentrifugiertes, menschliches Pleuraexsudat wird in Mengen von je 10—20 ccm 5—6 Tage hindurch einem Kaninchen intraperitoneal eingespritzt. Das Blutserum dieses Tieres gewinnt infolgedessen spezifische, antihämatische Eigenschaften für das menschliche Blut und kann zum Nachweise desselben benutzt werden. Löst man z. B. einen menschlichen Blutfleck in 6 ccm physiologischer Kochsalzlösung und fügt 0,5 ccm von obigem Kaninchenserum hinzu, so bildet sich in der Flüssigkeit innerhalb 10—15 Minuten bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Trübung und später ein Niederschlag, der noch deutlicher wird, wenn man das Reagierglas einer Temperatur von 37° aussetzt. Diese Reaktion wird nur von menschlichem Blute gegeben.

*Untersuchungen über den forensisch-praktischen Wert der serumdiagnostischen Methode zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut;* von Okamoto[2]). Verfasser hat sich auf Veranlassung von Kratter mit der Nachprüfung der biologischen Methode des Blutnachweises beschäftigt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Trübung der Lösung allein gestattet keinen Schluß auf die Herkunft des untersuchten Blutes. Das Menschenblutserum gibt mit Tierblut zuweilen Niederschläge; auch das Rinderblutserum wirkt auf Menschenblut und Blut anderer Tierspezies manchmal präzipitierend. Dadurch ist man der großen Gefahr ausgesetzt, Tierblut für Menschenblut zu erklären und umgekehrt Menschenblut für Tierblut zu halten. Die Reaktion auf sehr altes oder stark gefaultes (flüssiges) Blut ist meist erfolglos, woran vielleicht die Anwesenheit größerer Mengen von Ammoniak schuld sein mag. Kleine Mengen von Ammoniak hindern hingegen den Eintritt der Reaktion durchaus nicht. An Blutspuren, die eine Zeit hindurch unter freiem Himmel jeder Witterung ausgesetzt waren, kann man noch das positive Resultat erwarten. Nach einstündigem Erhitzen angetrockneter Blutflecken auf 150° ist die Probe stets negativ, während einstündiges Erhitzen auf 100° die Reaktion nicht besonders stört. Die Färbungsintensität der untersuchten Blutlösungen und die Menge der darin entstehenden Niederschläge halten nicht immer gleichen Schritt. Die Konservierung von Serum mit Chloroform ist unzuverlässig. 1%ige Sodalösung ist ebenso wenig, wie die meisten bisher gebräuchlichen Extraktionsmittel für den Blutfarbstoff, zum Ausziehen von Blut-

1) Durch Münch. med. Wchschr. 1902, 1113.
2) Vierteljahrschrift f. gerichtl. Med. 1902, 24. 207.

spuren zum Zwecke der Anstellung der in Rede stehenden Reaktion geeignet; hingegen bewährte sich aufs beste eine 0,1%ige Lösung von Natriumbikarbonat.

*Neue Ergebnisse weiterer Untersuchungen über die Unterscheidung der verschiedenen Blutarten;* von Uhlenhuth[1]). Die weiteren Untersuchungen Uhlenhuths auf dem Gebiete des Blutnachweises gehen von folgenden Beobachtungen aus: Das Serum eines mit Hühnereiweiß vorbehandelten Kaninchens erzeugt in einer Hühnerblutlösung eine sehr viel schneller auftretende und sehr viel stärkere Trübung als in einer Hahnenblutlösung, wenn das Blut von geschlechtsreifen Tieren herrührt. Der Unterschied ist so erheblich, daß U. im stande ist, beide Blutarten von einander zu unterscheiden. Er glaubt, daß es sich hier um eine Geschlechtsreaktion handelt, und ist damit beschäftigt, festzustellen, ob sich auch bei anderen Tieren und beim Menschen derartige Geschlechtsreaktionen auffinden lassen.

*Zur Erkennung von Blut* ist nach Vitali[2]) die Reaktion von van Deen mit Guajakharztinktur bei gleichzeitigem Hinzufügen von altem ozonisiertem Terpentinöle die empfindlichste. Sie ist aber nicht ohne weiteres charakteristisch, da es außer anderen auch mehrere tierische kein Hämoglobin enthaltende Substanzen gibt, die damit eine blaue Färbung erzeugen, namentlich Eiter und alle tierische Leukócyten enthaltenden Sekrete. Verfasser hat jedoch den Unterschied gefunden, daß das Reagens von Hämoglobin nur bei Anwesenheit des Terpentinöles gebläut wird, während die anderen Substanzen dies auch ohne Terpentinöl tun. Man kann also die Sicherheit der Reaktion erhöhen, wenn man zu dem zu prüfenden Materiale zunächst nur die Guajakharztinktur zusetzt und auf 40—50° C. erwärmt. Bleibt dabei die Lösung farblos, so werden noch einige Tropfen Terpentinöl zugefügt, und eine dann erscheinende Blaufärbung zeigt mit Sicherheit die Anwesenheit von Blut an. Ausgeschlossen werden muß dabei nur die Anwesenheit von Eisenoxydulsulfat, da dieses sich wie Hämoglobin verhält. Die Reaktion kann von großem Nutzen sein, wenn die Häminkristalle infolge der Anwesenheit von Rost, oder weil das Blut auf 165° C. erhitzt worden oder in Fäulnis übergegangen ist, nicht erhalten werden können. Diese Angaben von Vitali sowie diejenigen von Rossel[3]) prüfte Utz[4]) nach und fand, daß die Vitalische Modifikation der van Deenschen Reaktion empfindlicher ist als die nach Rossel, letztere ist aber geeignet erstere in Zweifelsfällen zu unterstützen.

*Über ein neues Reagens und dessen Empfindlichkeit für den kristallographischen Blutnachweis;* von C. Strzyzowski[5]). Die Zusammensetzung des Reagenses ist Eisessig, Wasser und Alkohol je 1 ccm, Jodwasserstoffsäure (1,5) 3—5 Tropfen, und wird stets

1) Münch. med. Wchschr. 1902, 1548. 2) Chem.-Ztg. 1902, 252.
3) Dies. Bericht 1901, 454. 4) Österr. Chem.-Ztg. 1902, 558.
5) Ther. Monatsh. 1902, 459.

frisch hergestellt. Das fragliche Blutobjekt wird auf dem Objektträger mit dem Deckglas bedeckt, von dessen Rande her mit einer genügenden Menge des Reagenses versetzt und über sehr kleiner Flamme unter Ersatz des verdampfenden Reagenses 10 Sekunden lang gekocht. Flüssiges Blut wird zuvor über kleiner Flamme etwas eingetrocknet. Die erhaltenen Jodhäminkristalle werden bei 480facher Vergrößerung betrachtet.

*Experimentelles zur Lehre von der Kohlenoxydvergiftung;* von Leo Wachholz und Ignaz Lemberger[1]). Zwei für die gerichtsärztliche Praxis wichtige Fragen bildeten die Veranlassung zu nachstehenden Untersuchungen, und zwar 1. Wie lange läßt sich im Blute von in Kohlendunst Erstickten Kohlenoxyd nachweisen? und 2. Vermag Kohlenoxyd in menschliche Leichen durch unversehrte Körperdecken zu diffundieren? Zur Beantwortung dieser Fragen wurde 1. teils ein Blut, das frischen Leichen von in Kohlendunst erstickten Menschen entnommen war, teils defibriniertes Tierblut, das mit reinem Kohlenoxyd gesättigt war, an Uhrgläsern in gewöhnlicher Zimmertemperatur angetrocknet, die zweite Portion dieser Blutarten wurde in offenen Kochkolben in Zimmertemperatur der Fäulnis überlassen; 2. weiße Mäuse und Ratten, Meerschweinchen und junge Kaninchen wurden mittels reinen Kohlenoxyds getötet, sodann ihre Leichen teils der Fäulnis überlassen, teils mumifiziert; 3. Leichen totgeborener Kinder wurden in Glasgefäßen aufbewahrt, die nachher mit Kohlenoxyd gefüllt worden waren. Im defibrinierten, mit CO künstlich gesättigten Blute konnte nach 2 Monaten noch CO spektroskopisch nachgewiesen werden; nach 2½ Monaten war in dem bei höherer Temperatur angetrockneten Blute spektroskopisch kein CO mehr nachzuweisen, hingegen war in dem der Fäulnis überlassenen und in dem bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrockneten Blute erst nach 5½ Monaten CO nicht mehr nachweisbar. Diese Fristen gestalten sich kürzer für Leichenblut, das in CO erstickten Menschen entnommen war; in diesem, das bei gewöhnlicher Zimmertemperatur angetrocknet war, konnte schon nach 2 Monaten kein CO mehr spektroskopisch gefunden werden. Im Blute der der Fäulnis ausgesetzten Tierleichen konnte nach 1 Monat noch CO nachgewiesen werden, später war eine brauchbare Blutlösung nicht mehr zu erhalten. Ebenso verhielt sich das Blut mumifizierter Leichen. Die Versuche zu 3 ergaben, daß Kohlenoxyd unversehrte Körperdecken durchdringt und daß es sich schon in kurzer Zeit mit dem Hämoglobin des in dem Hautgewebe befindlichen Blutes bindet, sodann allmählich in das Blut der tiefer gelegenen Organe diffundiert.

*Behandlung des durch Kohlenoxyd vergifteten Menschen mit Sauerstoff unter Atmosphärendruck;* von N. Gréhant[2]). Die Versuche des Verfassers betreffen die verschiedene Wirkung von

1) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. 1902, XXIII, 224.
2) Compt. rend. 132, 574—576.

Luft-Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Koklenoxyd-Mischungen, sowie die Zeit, welche die Entfernung, bezw. das Verschwinden des CO aus dem Blut des mit diesem Gas vergifteten Tieres erfordert, je nachdem dem vergifteten Tiere reine Luft oder 90 %iger Sauerstoff zugeführt wurde. Die Resultate waren folgende: Während ein Hund, der mit 1 % CO gemischte Luft einatmet, bereits nach 20 Minuten starb, ging ein anderer, der der Wirkung von 1 % CO enthaltenden Sauerstoff ausgesetzt wurde, nach 2 Stunden und 15 Minuten noch nicht zu Grunde. Andererseits sank der CO-Gehalt des Blutes eines Hundes, der mit 1 % CO enthaltender Luft partiell vergiftet worden war — das Blut enthielt nach 15 Minuten 18,1 % CO —, nach 3 Stunden, während welcher Zeit dem Tiere reine Luft zugeführt wurde, erst auf 4,5 %, dagegen in einer Stunde bereits von 16,2 % auf 1,1 %, wenn das Tier 90%igen Sauerstoff einatmete. Die Entfernung des CO aus dem Blut wird also durch Sauerstoff wesentlich beschleunigt.

Neue *Untersuchungen über die Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins*; von N. Gréhant[1]). Verfasser hat im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand an Hunden eine vergleichende Untersuchung über die im Laufe der ersten Stunde nach erfolgter partieller Vergiftung durch frische Luft oder Sauerstoff bewirkte Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins angestellt. Er ließ zu diesem Zwecke Hunde 12 bezw. 15 Minuten in einem Raum verweilen, der Luft mit 1 % CO enthielt, entnahm einer Schenkelarterie des Tieres 16 ccm Blut, setzte das Tier dann in frische Luft oder Sauerstoff und wiederholte die Blutentnahme alle 10 Minuten bis zum Ablauf einer Stunde, in jeder Blutmenge den CO-Gehalt bestimmend. Er fand, daß der CO-Gehalt von 14,7 ccm pro 100 ccm Blut, nach 12 Minuten langem Aufenthalt in der kohlenoxydhaltigen Luft, in der frischen Luft nach je 10 Minuten auf 14,6, 14,5, 12,8, 11,4 und 10,2 ccm, von 23,7 ccm nach 15 Minuten langem Aufenthalt in der kohlenoxydhaltigen Luft im Sauerstoff nach je 10 Minuten auf 16,9, 10,4, 8,2 5,7 und 4,2 ccm gefallen war. Diese Zahlen lassen erkennen, daß der CO-Gehalt des Blutes in der frischen Luft während der ersten 20 Minuten ziemlich konstant blieb, während bei dem Sauerstoff atmenden Tier der Zerfall des Kohlenoxydhämoglobins ein außerordentlich schneller war.

*Zur Kenntnis der Substanz, welche die Bildung von Florenceschen Kristallen bedingt*; von N. Bocarius[2]). Nach Entdeckung der mit Florences Namen bezeichneten Kristalle entstand eine Reihe von Untersuchungen über die chemische Natur dieser Kristalle. Richter zeigte, daß die mit Jod bei der Bildung von Florenceschen Kristallen in Verbindung tretende Substanz Cholin sein muß. Derselben Meinung schlossen sich Lecco, Gumprecht, Struve, Tolsky, Davidoff u. a. an, während Johnston und Thamassia die

1) Compt. rendus 133, 951—52.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1902, XXXIV, 339.

Kristalle für Jod hielten. Binda, Cardile, Zentner und Ramseizeff betrachteten die Kristalle als ein Sperminderivat, Kippenberger und Binda halten die die Kristalle bindende Substanz für Kreatinin oder Kreatin. Verf. hat von neuem eine Reihe von Untersuchungen nach der Natur dieser Kristalle mit den Kristallen selbst angestellt. Als Ausgangsmaterial benutzte er außer dem Menschen- und Pferdesamen auch die Leber der Ochsen, das Gehirn und die Leber des Menschen. Die entstandenen Kristalle wurden mittelst der Zentrifuge gesammelt, rasch mit kaltem Wasser gewaschen und mit frisch dargestelltem Silberoxydhydrat behandelt. Die farblose Flüssigkeit wurde zentrifugiert und filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 98%igem Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren mit einer 10%igen alkoholischen Platinchloridlösung gefällt. Der orangegelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst. Das Filtrat wurde der freiwilligen Kristallisation überlassen. Die äußeren Eigenschaften der Kristalle entsprechen vollständig den des Cholinplatinchlorids. Sie wurden in Wasser gelöst, mit $H_2S$ zerlegt, das Filtrat eingedampft auf ein Drittel und nach dem Erkalten filtriert. Die Lösung wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag abgesogen, gewaschen und durch Baryumoxydhydrat zerlegt. Die Flüssigkeit sättigte man mit Kohlensäure und sog vom Niederschlag ab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit einer 10%igen alkoholischen Platinchloridlösung gefällt. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurden die Kristalle gereinigt, bei 110° getrocknet und darin der Platingehalt durch Glühen bestimmt. Der Platingehalt betrug bei Kristallen aus Samenflüssigkeit des Menschen 31,65 %, von Tieren 31,51 %, aus Infus von Menschenleber 31,82 %, von Menschengehirn 31,61 %, von Ochsenleber 31,53 %, während für Cholinplatinchlorid 31,64 % Pt berechnet sind. Der Platingehalt unterscheidet sich deutlich von dem Platingehalt des Sperminplatinchlorids, bei dessen Analyse Poehl 38,21 Pt fand. Man darf somit behaupten, daß der Körper, welcher die Florencesche Reaktion gibt, Cholin ist.

*Ueber Giftfische;* von Rud. Kobert[1]). Daß der Mensch nach dem Genuß gewisser Fische erkranken kann, ist schon seit Jahrhunderten bekannt. Geben wir der Entstehung dieser Erkrankungen nach, so können wir wenigstens sieben verschiedene Arten von Vergiftungen durch Fische unterscheiden. 1. Wenn schon Hippokrates seinen Kranken den gekochten Aal verbot, während er gesunden Menschen ihn zu essen erlaubte, so liegt darin ausgesprochen, daß es sich wohl nicht um ein absolutes Gift handeln kann, sondern nur um ein relatives. Dieses besteht in dem großen Fettgehalte des Aales und anderer Fische. 2. Die Vergiftung durch Fische kann parasitärer Natur sein. So enthält der Hecht in einzelnen Gegenden häufig die Finnen eines giftigen Bandwurms, Bothriocephalus latus, dieser

1) Vortr. geh. in Generalvers. Rost. Fisch.-Ver. 1902; d. Apoth.-Ztg. 1902, 406.

Bandwurm geht auf den Menschen über und sondert ein noch unbekanntes Gift ab, das auf die Blutkörperchen zerstörend wirkt. 3. Eine weitere Vergiftung kann durch Metallvergiftung aus Fischkonserven herrühren. 4. Fische neigen leicht zu Fäulnis, sie unterliegen schnell bakterieller Zersetzung und wirken dann giftig (Leichengift). Der früher durch Stehen von Fischlebern in der Sonne gewonnene rohe Lebertran verdankte seine Wirksamkeit nur einer Reihe von Leichengiften. 5. Gerade so, wie durch Mikroben in toten Fischen Zersetzungen von Eiweiß und Lecithin vor sich gehen, so können solche oder ähnliche Zersetzungen auch schon bei Lebzeiten der Fische durch Krankheiten hervorgerufen werden. 6. Bei einer interessanten Gruppe von Fischen sind einzelne innere Organe immer oder zu gewissen Jahreszeiten für den Menschen giftig, ohne daß an eine Erkrankung oder abnorme Ernährung dieser Fische gedacht werden könnte. So verursacht der Rogen der Barbe, des Karpfens, der Schleie, des Hechtes und des Brachsens mitunter Brechdurchfall. In frischen Neunaugen scheinen zwei verschiedene Gifte vorhanden zu sein. Das eine befindet sich im Blute und wird durch Kochen zerstört, das zweite scheint von der Haut abgesondert zu werden und bleibt auch nach dem Kochen noch wirksam. 7. Die Neunaugen bilden den Übergang zu den Fischen mit Giftdrüsen. Diese sitzen in der Haut oder im Munde. Nach Entfernung der Haut bezw. des Kopfes sind solche Fische ungiftig.

# Literatur.

## a. Zeitschriften.


1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. American Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. American Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di chimica e di Farmacologia.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft.
26. Berliner klinische Wochenschrift.
27. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
28. Bolettino farmaceutico (Rom).
29. Botanische Zeitung.
30. British and Colonial Druggist.
31. British Medical Journal.
32. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
33. Bulletin de la société chimique de Paris.
34. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
35. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
36. Bulletin of Pharmacy.
37. Canadian pharmaceutical Journal.
38. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
39. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
40. Centralhalle, pharmaceutische.
41. Chemical News.
42. Chemiker-Zeitung.
43. Chemiker und Drogist.
44. Chemisches Centralblatt.
45. Die Chemische Industrie.
46. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
47. Chemist and Druggist.
48. Comptes rendus.
49. Czasopsmo towarzystwaapté Karck.
50. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
51. Deutsche botan. Monatsschrift.
52. Deutsche Chemiker-Zeitung.
53. Deutsche Medicinal-Zeitung.
54. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
55. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
56. Diarco medica farmaceutico.
57. Dinglers Polytechn. Journal.
58. Druggists Bulletin.
59. Druggists Circular.
60. Farmacien.
61. Farmaceutisk Tidskrift.
62. Farmacista Italiano.

63. Flora.
64. Fortschritte der Medicin.
65. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
66. Gazetta di Farmacia.
67. Gazetta chimica Italiana.
68. Giornale die Farmacia e di Chimica.
69. Gysgyázat (Budapest).
70. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
71. Industrieblätter.
72. Journal de Pharmacia (Lissabon).
73. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
74. Journal de Pharmacie d'Anvers.
75. Journal de Pharmacie et de Chimie.
76. Journal de Pharmakologie.
77. Journal für practische Chemie.
78. Journal of the Society of chemical Industry.
79. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
80. Medicinische Neuigkeiten.
81. Milchzeitung.
82. Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
83. Monatshefte für Chemie.
84. Monatshefte für praktische Dermatologie.
85. Monementa pharmaceutico (Rom).
86. Moniteur de la Pharmacie belge.
87. Moniteur scientifique.
88. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
89. Monthly Magazine of Pharmacy.
90. Münchener medic. Wochenschrift.
91. National Druggist (St. Louis).
92. Naturwissenschaftl. Rundschau.
93. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
94. New Idea (Detroit).
95. Nouveaux remèdes (Paris).
96. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
97. L'Orosi.
98. Pacific Record.
99. Pharmaceutic. Era.
100. Pharmaceutical Journal and Transactions.
101. Pharmaceutical Record.
102. Pharmaceutical Review.
103. Pharmac. Weekblad.
104. Pharmaceutische Post.
105. Pharmaceutische Wochenschrift.
106. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
107. Pharmaceutische Zeitung.
108. Polytechnisches Notizblatt.
109. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
110. Proceedings of the chemical Society (London).
111. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
112. Répertoire de Pharmacie.
113. Revue internationale des falsifications.
114. Revue Medico-thérapeutique.
115. Revue thérapeutique médico-chirurg.
116. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
117. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
118. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
119. Süddeutsche Apothekerzeitung.
120. Therapeutische Monatshefte.
121. L'Union pharmaceutique.
122. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
123. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
124. Western Druggist (Chicago).
125. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
126. Wiener medicinische Blätter.
127. Wiener Med. Wochenschrift.
128. Wochenschrift für Brauerei.
129. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
130. Zeitschrift für angew. Chemie.
131. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
132. Zeitschrift f. analytische Chemie.
133. Zeitschrift für anorgan. Chemie.
134. Zeitschr. f. Electrochemie.
135. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
136. Zeitschr. f. Hygiene.
137. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
138. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
139. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
140. Zeitschrift für physikalische Chemie.
141. Zeitschrift für physiologische Chemie.
142. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
143. Zeitschrift für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

## b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmazeutischen Wissenschaften.)

Ahrens, Prof. Dr. Felix B. *Einführung in die praktische Chemie.* Stuttgart, v. J. (Ernst Heinrich Moritz). Zwei Ganzleinwandbände. Preis je 1 Mk.

Andreae, J. M. *Zusammenstellung neuerer Arzneimittel mit kurzen Bemerkungen über Herkommen, Zusammensetzung, Wirkung und Dosierung.* Nachtrag zur 3. Auflage 1902. Frankfurt a. M.

*Die Aufbewahrung und Signierung der gebräuchlichen Arzneimittel.* Sonderabdruck aus der Pharmazeutischen Zeitung 1902, No. 19. Verlagsbuchhandlung von Jul. Springer, Berlin N. Preis 40 Pf.

Aschoff, Dr. Karl. *Mittheilungen aus dem Laboratorium der Schwanenapotheke in Bad Kreuznach.* Frühjahr 1902.

Bernthsen, Prof. Dr. A. *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.* Achte Auflage. Braunschweig 1902, Druck und Verlag von Vieweg u. Sohn. Preis 10 Mk.

Biechele, Dr. Max. *Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Arzneibuch für das Deutsche Reich (vierte Ausgabe) aufgenommenen Arzneimittel.* Zugleich ein Leitfaden bei Apotheken-Visitationen für Apotheker und Ärzte. Elfte vielfach vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. Preis gebunden 5 Mk.

Biechele, Dr. Max. *Die chemischen Prozesse und stöchiometrischen Berechnungen bei den Prüfungen und Wertbestimmungen der im Arzneibuche für das Deutsche Reich (vierte Ausgabe) aufgenommenen Arzneimittel.* Gleichzeitig theoretischer Teil der Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Arzneibuche für das Deutsche Reich aufgenommenen Arzneimittel. Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. Preis 4 Mk.

Bocquillon-Limousin, Dr. H. *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1902.* Introduction par le Dr. Huchard. 1. vol. de 322 pages, cartonné. (Librairie J. B. Baillère et fils 19. rue Hautefeuille, Paris.) Preis 2,40 Mk.

Böttger, Dr. H. *Die reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Arzneimitteln außerhalb der Apotheken.* (Kaiserliche Verordnung vom 22. Oktober 1901.) Nebst einem Anhange enthaltend die Vorschriften über den Handel mit Giften und über die Abgabe stark wirkender Arzneimittel in den Apotheken. Unter Benutzung der Entscheidungen der deutschen Gerichtshöfe erläutert. Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. Preis 3,60 Mk.

Brühl, Prof. Jul. Wilh. *Roscoe-Schorlemmers ausführliches Lehrbuch der Chemie. Neunter Band. Organische Chemie, siebenter Teil.* Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Hjelt, O. Aschan, O. Cohnheim, O. Emmerling, E. Vahlen. Braunschweig 1901, Druck und Verlag von F. Vieweg u. Sohn. Preis 20 Mk.

Brunstein, O. A. *Französische Apotheken-Praxis.* Anleitung zur Erlernung der französischen Pharmacie mit besonderer Berücksichtigung der Apothekenbetriebe in der französischen Schweiz. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer. Preis 3 Mk.

Crato, D. E. *Maßanalytische Tafeln unter Zugrundelegung von Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ als Urmaß für sämtliche Lösungen. Frankfurt a/M.*

Crinon, C. *Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles.* 9e edition chez M. Rueff. editeur Paris 1902. Preis gebunden 3 Mk. 20 Pf.

Dammer, Dr. O. *Handbuch der anorganischen Chemie IV. Band.* Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892—1902. Stuttgart 1902, Verlag von Ferd. Enke.

*Deutsches homöopathisches Arzneibuch.* Auf Veranlassung des Deutschen Apotheker-Vereins bearbeitet von einer Kommission von Hochschullehrern, Ärzten und Apothekern. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein Berlin 1901. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins. Preis geb. 6 Mk.

Dieterich, Dr. Karl. *Helfenberger Annalen* 1901. Im Auflage der Chemischen Fabrik Helfenberg, A.-G. vorm. Eug. Dieterich herausgegeben. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer. Preis 2 Mk.

Erdmann, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Dritte Auflage. Braunschweig 1902. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 15 Mk.

Farnsteiner, Dr. K., Buttenberg, Dr. G. u. Korn, Dr. O. *Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser.* München 1902. Verlag von R. Oldenbourg. Preis 3 Mk.

Fischer, B. und Arends, G. *Pharmazeutischer Kalender* 1903. Mit Notizkalender für den täglichen Gebrauch nebst Hilfsmitteln für die pharmazeutische Praxis. 32. Jahrgang, Berlin 1903. Verlag von Jul. Springer. Preis 3 Mk.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. *Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flußreinigung.* Dritte umgearbeitete Auflage. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer. Preis 12 Mk.

Formánek, J. *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper.* Berlin. Verlag von Rudolf Muckenberger.

Fritz, G. u. R. *Ariadne, ein Verzeichnis der neueren Heilmittel nebst Angabe ihrer Eigenschaften, Anwendung und Dosierung.* Wien 1902. Preis 5 Kronen.

Gérard, Prof. E. *Précis de manipulations de pharmacie. Essai des médicaments.* Guide pour les travaux pratiques de pharmacie. Lyon, A. Storck u. Cie. 1902.

Glaser, Dr. Fritz. *Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie.* Wiesbaden 1901. C. W. Kreidels Verlag. Preis 3,20 Mk.

Glaser, Dr. phil. Leo, *Mikroskopische Analyse der Blattpulver von Arzneipflanzen.* Aus Verhandlungen der phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg. A. Stuter, Würzburg.

Goppelsroeder, Friedrich. *Capillaranalyse.* Beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen mit dem Schlußkapitel: *Das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.* Sonderabdruck aus den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Band XIV. Basel 1901. Buchdruckerei Emil Birkhäuser.

Grauer, Dr. Karl. *Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre* 1861. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens). Stuttgart 1902, Verlag von Ferd. Enke. Preis 3 Mk.

*Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte.* Unter Mitwirkung von Max Arnold, G. Christ, K. Dieterich, Ed. Gildemeister, P. Janzen, C. Scriba vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von B. Fischer und C. Hartwich. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer.

*Hagers Pharmazeutisch-technisches Manuale.* Encyclopaedische Vorschriftensammlung für Apotheker, Chemiker, Drogisten und verwandte Berufszweige, vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von Dr. Wilh. Arnold, Hofapotheker und Nahrungsmittelchemiker, und Willy Wobbe

Apotheker und Betriebschemiker, unter Mitwirkung von Dr. Bedall-München, Dr. Blass-Berlin, A. Brestowsky-Wien, K. Buisson-Emmendingen, A. Conrady-Wörlitz, Dr. Holz-Berlin, Dr. Luedtke-Altona, Dr. W. Lehmann-Berlin, Marpmann-Leipzig, Dr. Nothnagel-Berlin, A. Roderfeld-Klettendorf, Petersen-Kopenhagen, A. Twisselmann-Barmstedt, Dr. C. Wulff-Berlin, Dr. J. Zucker-Dresden. 7. Auflage des Originalwerkes. Leipzig und Berlin 1902. Ernst Günthers Verlag.

Heyl, Dr. Georg, Privatdozent. *Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV.* Berlin 1902. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins. Preis 60 Pf.

Hirsch, Dr. Bruno. *Universal-Pharmakopöe.* Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa, Nordamerika und Japan giltigen Pharmakopöen. Zweite völlig neu bearbeitete Auflage. 2 Bände. Göttingen 1902. Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht. Preis gebunden 39 Mk.

Holfert, Dr. J. *Volkstümliche Arzneimittelnamen.* Eine Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen der Apothekerwaren. Dritte verbesserte und vermehrte Auflage, bearbeitet von G. Arends. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer. Preis 3 Mk.

Jacobson, Med.-Rat Dr. G. *Leitfaden für die Revisionen der Drogen-, Gift- und Farbenhandlungen nach den Vorschriften vom 1. Febr.* 1894 zum Gebrauch für Medizinalbeamte, Apotheker, Drogisten und Behörden. Zweite mit Berücksichtigung der Kaiserl. Verordnung vom 22. Oktob. 1901 und der letzten Gerichtsentscheidungen umgearbeitete Auflage. Berlin W. 35. 1902. Fischers medizinische Buchhandlung H. Kornfeld. Preis 4 Mk.

*Kaiserliche Verordnung, betr. den Verkehr mit Arzneimitteln vom 22. Oktob. 1901 und Preußische Polizei-Verordnung über den Handel mit Giften vom 24 August 1895 bezw. 10. Oktob. 1901.* Berlin 1902. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins. Preis 30 Pf.

Kitt, Prof Dr. Moritz. *Die Jodzahl der Fette und Wachsarten.* Berlin 1902. Verlag von Julius Springer. Preis 2 Mk. 40 Pf.

Klein, D. Joseph. *Elemente der forensisch-chemischen Ausmittelung der Gifte, ein Hilfsbuch für Studierende und kurzes Nachschlagebuch.* Zweite verbesserte Auflage. Hamburg 1902. Verlag von Leopold Voss. Preis 2,50 Mk.

Kobert, Dr. Rudolf. *Lehrbuch der Intoxikationen.* Zweite durchweg neu bearbeitete Auflage. I. Bd. Stuttgart 1902. Verlag von Ferd. Enke. Preis 7 Mk.

Koch, Prof. Dr. Ludwig. *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver.* Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmacie. Leipzig, Verlag von Gebr. Bornträger.

König, Prof. Dr. J. *Prozentige Zusammensetzung und Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel nebst Ausnutzungsgröße derselben und Kostsätzen.* Achte neu umgearbeitete Auflage. Berlin 1902. Verlag von Jul. Springer. Preis 1,20 Mk.

Kreuz, Apotheker Carl Rudolph. *Materia medica.* Ein Lehr-, Hilfs- und Nachschlagebuch für Apotheker, Ärzte, Sanitätsbeamte, Drogisten etc. unter Zugrundelegung der neuesten Auflagen des Arzneibuches für das Deutsche Reich und der Österreichischen Pharmakopöe. Leipzig 1902. Verlag von Paul Schimmelwitz.

Kühling, Dr. O. *Lehrbuch der Maßanalyse zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien und zum Selbststudium.* Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Kunz-Krause, Prof. Dr. H. *Bericht über die chemische Abteilung der Königlichen Tierärztlichen Hochschule zu Dresden für das Jahr 1901.* (Sonderdruck aus dem Berichte über das Veterinärwesen für das Königreich Sachsen auf das Jahr 1901).

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten.*

Dritte Auflage. Spezieller Teil 1. u. 2. Abschnitt. Preis je 7 Mk. Hamburg u. Leipzig 1901. Verlag von Leopold Voss.

Lebbin, Dr. Georg. *Das Weingesetz vom 24. Mai 1901.* Mit den ergangenen Ausführungsbestimmungen' erläutert. Berlin 1902. J. Guttentag Verlagsbuchhandlung.

Levin, Prof. Dr. Wilh. *Methodischer Leitfaden für den Anfangsunterricht in der Chemie unter Berücksichtigung der Mineralogie.* Vierte verbesserte Auflage. Berlin 1902. Verlag von Otto Salle.

Lewkowitsch, Dr. J. *Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie.* Verlag von Vieweg und Sohn, Braunschweig 1902. Preis geb. 6 Mk.

Lindner, Prof. Dr. Paul. *Mikroskopische Betriebskontrole in den Gährungsgewerben mit einer Einführung in die technische Biologie, Hefenkultur und Infektionslehre.* Für Studierende und Praktiker bearbeitet. Dritte neubearbeitete Auflage. Berlin 1901. Verlagsbuchhandlung Paul Parey. Preis geb. 17 Mk.

Lüpke, Dr. Robert *Dr. Fr. Rudorff's Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten.* Völlig neu bearbeitet. Zwölfte Auflage. Berlin 1902. Verlag von H. W. Müller. Preis 5 Mk.

Medicus, Prof. Dr. Ludwig. *Kurze Anleitung zur Maßanalyse.* Mit spezieller Berücksichtigung der Vorschriften des Arzneibuches. 7. u. 8. vermehrte und verbesserte Auflage. Tübingen 1902. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Mellmann, Dr. P. *Die Chemie des täglichen wirtschaftlichen Lebens.* Leipzig, Verlag von Dr. Ludw. Huberti. Preis 2,75 Mk.

Mentzel, Hugo. *Verzeichnis der neuen Arzneimittel nach ihren im Handel üblichen Namen sowie nach ihrer wissenschaftlichen Bezeichnung.* Sonderabdruck aus der Pharm. Zentralhalle 1902. No. 21—39.

*Merck's Index.* Zweite Auflage (abgeschlossen Juli 1902).

Meyer, Prof. Dr. Arthur und Schumann, Prof. Dr. Karl. *Atlas der offizinellen Pflanzen.* Darstellung und Beschreibung der im Arzneibuche für das Deutsche Reich erwähnten Gewächse. Zweite verbesserte Auflage von „Darstellung und Beschreibung sämtlicher in der Pharmakopoea Borussica aufgeführten offizinellen Gewächse von Dr. O. Berg und C. F. Schmidt".

Meyer, Prof. Dr. Richard. *Jahrbuch der Chemie.* Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. XI. Jahrgang 1901. Braunschweig 1902, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 16 Mk.

Mez, Prof. Dr. Carl. *Mikroskopische Untersuchungen,* vorgeschrieben vom Deutschen Arzneibuch. Leitfaden für das mikroskopisch-pharmakognostische Praktikum an Hochschulen und für den Selbstunterricht. Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. Preis 5 Mk.

Mindes, Mag. pharm. J. *Beiträge zur Geschichte der neueren Arzneimittel.* Wien III 1902, Ferdinand Brück u. Söhne.

Oppermann, Dr. *Urindiagnostik auf chemisch-physiologischer Grundlage.* Bernburg, Selbstverlag des Verfassers.

Paul, Prof. Dr. phil. et med. Theodor. *Die chemischen Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuches.* Bericht über die Tätigkeit des vom 5. bis 15. August 1901 an der Universität Tübingen abgehaltenen Fortbildungskursus für Apotheker. Tübingen 1902 in Kommission bei Franz Pietzker. Preis 2 Mk. 50 Pf.

Paul, Dr. phil. et med. Theodor. *Aufgaben der heutigen wissenschaftlichen Pharmacie.* Berlin 1902, Verlag von Gebrüder Bornträger. Preis 1 Mk.

Peters, Dr. *Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosierung inkl. Serum- und Organtherapie.* Für Ärzte und Apotheker. 3. Aufl. Leipzig 1902, Verlag von Frz. Deuticke.

von der Pfordten, Amtsrichter Theodor. *Gesetz betr. den Ver-*

*kehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 nebst den Gesetzen vom 25. Juni 1887 über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 5. Juli 1887 über die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln u s.w. und vom 15. Juni 1897 betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmittel (Margarinegesetz)* Textausgabe mit Erläuterungen, Vollzugsvorschriften und Sachregister. München 1901, C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung (Oscar Beck). Preis geb. 1,80 Mk.

Rabow, S., Wilczek, E. und Reiss, A. *Die offizinellen Drogen und ihre Präparate.* Ein Führer für Studierende, Ärzte, Apotheker und Drogisten. Straßburg i/E. 1902, Verlag von Ludolf Beust.

Richtmann, W. O. *Bibliography of aromatic waters.* Milwaukee, Pharmaceutical Publishing Co.

Richtmann, W. O. *The Crude Drugs and Chemikals of the United States Pharmacopoeia and the preparations into which they enter.* Milwaukee, Pharmaceutical Publishing.

Riedel, J. D. *Thiol und seine Anwendung.* Ein zusammengefaßtes Referat. Berlin N. 39.

van Ryn, Dr. J. J. L. *On the composition of Dutch Butter. Mit einem Anhange: The new Belgian Butter law and the Belgian Analysers.* London 1902, Baillère, Tindal and Cox.

Schilling, Dr. med. F. *Die Verdaulichkeit der Nahrungs- und Genußmittel auf Grund mikroskopischer Untersuchungen der Fäces.* Leipzig 1901, Verlag von H. Hartung u. Sohn (G. M. Herzog). Preis 2,80 Mk.

Schmidt, Prof. Dr. E. *Anleitung zur qualitativen Analyse.* Fünfte Auflage. Halle a/S. 1902, Verlag von Tausch u. Grosse. Preis geb. 2,80 Mk.

Schmiedeberg, Prof. D. O. *Grundriß der Pharmakologie in Bezug auf Arzneimittellehre und Toxikologie.* Leipzig 1902, Verlag von F. C. W. Vogel. Preis 10 Mk.

Schneidemühl, Prof. Dr. Georg. *Die animalischen Nahrungsmittel.* Ein Handbuch zu ihrer Untersuchung und Beurteilung für Tierärzte, Ärzte, Sanitätsbeamte, Richter und Nahrungsmitteluntersuchungsämter. Berlin u. Wien 1902, Verlag von Urban u. Schwarzenberg. Abteilung 4 und 5. Preis 4,80 Mk. und 6 Mk.

Schneider, Dr. A. und Süss, Dr. P. *Handkommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.* Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen.

Schwanert, Dr. Hugo. *Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediziner.* Vierte umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1902. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 9 Mk.

Seel, Dr. Eugen. *Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel.* Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Chemiker, Apotheker, Ärzte und Juristen. Stuttgart 1902, Verlag von Ferd. Enke. Preis 10 Mk.

Springfeld, Dr. A. *Die Errichtung von Apotheken in Preußen.* Für Medizinal- und Verwaltungsbeamte und Apotheken. Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. Preis 1,40 Mk.

Stange, Dr. Alb. *Einführung in die Geschichte der Chemie.* Münster (Westf.) 1902. Verlag der Coppenrathschen Buchhandlung.

Stutzer, Prof. Dr. A. *Zucker und Alkohol.* Die Eigenschaften von Zucker und Alkohol in physiologischer, sozialer und volkswirtschaftlicher Beziehung. Berlin 1902, Verlagsbuchhandlung Paul Parey. Preis 1,50 Mk.

Thoms, Dr. H. *Schule der Pharmacie, chemischer Teil.* III. verbesserte Auflage. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 7 Mk.

Treadwell, Prof. Dr. F. P. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.* In zwei Bänden. Zweite Auflage. Leipzig und Wien 1902, Franz Deulicke. Preis I. Bd. 8 Mk. II. Bd. 11 Mk.

Vandevelde, Dr. A. J. J. *Repertorium van de Geschriften over de*

*Voedingsmiddelen gedurende het jaar 1900 verschenen.* Übersicht über die Werke und Abhandlungen über die Zusammensetzung, Untersuchung und Verfälschungen der Nahrungsmittel. Verlag von A. Stifter in Gent 1901. Preis 1,75 fr.

*Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich.* Ein Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker. Heft III. Mit einem Sachregister zu Heft I bis III. Berlin 1902, Verlag von Julius Springer. Preis 5 Mk.

Vortmann, Prof. Dr. *Übungsaufgaben aus der quantitativen chemischen Analyse durch Maßanalyse.* Unter Mitwirkung von Anton Waegner bearbeitet. Leipzig und Wien 1902. Franz Deuticke.

Wehmer, Dr. R. *Die neuen Medizinalgesetze Preußens.* Unter Berücksichtigung der neuen Reichsgesetze, der neuen von Verwaltungsbehörden erlassenen Bestimmungen und der gerichtlichen, sowie verwaltungsgeschichtlichen Judikatur zusammengestellt. Verlag von Aug. Hirschwald, Berlin N.W. 1902. Preis 10 Mk.

Weselsky, Prof. Dr. P. und Benedikt Prof. Dr. R. *30 Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse.* Dritte Auflage, neu bearbeitet von Prof. Dr. Lenz. Vortmann, Leipzig 1902. Verlag von Franz Deuticke.

Witt, Prof. Dr. O. N. *Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts.* Eine Festschrift zum 25jährigen Jubiläum der Begründung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Berlin 1902, R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung.

Zimmermann, J. *Reichsgesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879* unter Berücksichtigung der Entscheidungen des Reichsgerichtes. Zweite Auflage. Im Selbstverlage.

# Autoren-Register.

C.

### I.



### J.



### K.

N.



O.



P.

## Sach-Register.

A.

## C.

D.

## F.

## H.

I.

N.

## O.

## P.

S.



